SÉRIE VIII. — TOME VI. N° 2. FÉVRIER 1945.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MÉSOMÉRIE DES HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES

Par BUU-HOÏ et PACAULT.
École polytechnique et Laboratoire de Chimie générale.

Sommaire. — La mésomérie est restée, jusqu'ici, une conception essentiellement théorique. Nous montrons qu'elle peut être atteinte, dans une certaine mesure, par l'expérience. La magnétochimie nous a permis d'arriver à ce résultat.

Nous avons déterminé, pour des hydrocarbures aromatiques polynucléaires dont certains présentent un intérêt biologique, des structures privilégiées qui peuvent guider le chimiste dans l'explication ou la prévision de ses réactions.

I. — Position du problème.

Les propriétés chimiques des hydrocarbures aromatiques ne peuvent s'expliquer qu'en admettant, pour chacun d'eux, des configurations différentes et coexistantes qu'il est actuellement convenu d'appeler des structures mésomères (Ingold), ou encore des structures de molécules en résonance (structure of resonating molecules, Pauling) [1].

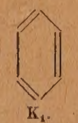
Lorsqu'il est impossible de donner à une molécule une structure déterminée et que le choix est possible entre plusieurs configurations différentes, l'état normal de la molécule n'est pas représenté par l'une d'entre elles, mais par une combinaison de celles-ci. Les déductions de la Chimie organique à partir de la substitution de radicaux ou des réactions spécifiques telles que la synthèse diénique, conduisent à envisager un petit nombre de ces structures. Elles correspondent à ce qu'autrefois les chimistes appelaient des oscillations de valence (Kékulé).

Les calculs de la mécanique ondulatoire sont plus prolixes. La formule de Rümer [2]

$$N = \frac{(2n)!}{n!(n+1)!},$$

dans laquelle N est le nombre de structures et $2n$ le nombre d'électrons π ou encore le nombre d'atomes de carbone aromatique, donne, pour chaque carbure aromatique, le nombre de structures indépendantes (structures dites canoniques).

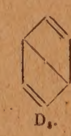
Pour le benzène ($2n = 6$), cette formule conduit à 5 structures différentes dont 2 ont été assimilées aux structures de Kékulé (K_1 et K_2) et 3 aux structures de Dewar (D_1, D_2 et D_3).


K_1.


K_2.


D_1.


D_2.


D_3.

La coexistence de ces 5 structures n'est pas définie de façon arbitraire. Hückel [3] donne, à la fonction d'onde de la molécule du benzène, la forme

$$\psi = 0,410(\psi_{K_1} + \psi_{K_2}) + 0,178(\psi_{D_1} + \psi_{D_2} + \psi_{D_3}),$$

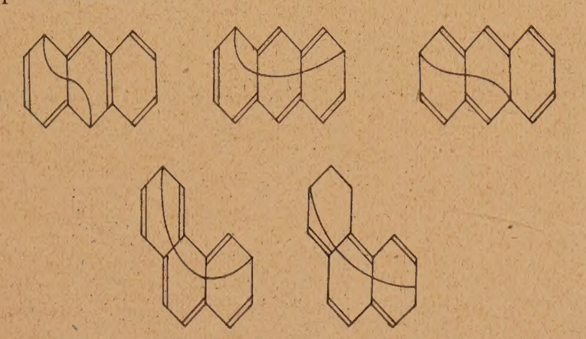
ψ_{Ki}, fonction d'onde des structures de Kékulé;
ψ_{Di}, fonction d'onde des structures de Dewar,
dans laquelle les structures de Kékulé prédominent.

D'une manière générale, ces différentes configurations peuvent être classées selon Pauling d'après le nombre de liaisons existant entre les atomes de carbone adjacents. Les structures dites « individuellement excitées » (singly excited structures) ont un nombre de doubles liaisons inférieur à celui des structures de Kékulé. Au nombre de celles-là se trouvent les structures de Dewar. Les structures individuellement excitées du benzène se confondent

avec les structures de Dewar et sont au nombre de 3. Le naphtalène possède 16 structures individuellement excitées sur les 42 que donne la formule de Rümer. Elles ont 4 doubles liaisons; en voici quelques-unes reproduites dans un mémoire de Jonsson [4] :



La théorie assigne à l'anthracène ainsi qu'au phénanthrène 429 structures mésomères dont voici quelques types curieux :



Pour des molécules plus compliquées telles que celles des hydrocarbures cancérigènes, le nombre de structures mésomères possibles devient astronomique. Ainsi, le 3.4-benzopyrène, qui n'a pourtant que 5 noyaux benzéniques, en aurait 16 793. Proposer à l'expérimentateur 16 793 formules ou ne lui en point proposer pour représenter ses réactions est parfaitement identique.

Certains théoriciens, d'ailleurs, ne sont pas moins embarrassés. Otto Schmidt [5], dans la théorie qu'il a faite des hydrocarbures cancérigènes à partir des calculs de la mécanique ondulatoire, n'a pas pu employer le type de Hückel qui est en relation directe avec la formule de Rümer. Il a choisi, pour ses calculs, le type de « coffre ». Ceci revient à négliger l'énergie de résonance devant l'énergie de liaison, ce qui est souvent légitime comme l'ont montré Pauling et Sherman. Mais il est important de noter que, si le type de Hückel est indissolublement lié à la nécessité d'existence des structures mésomères, celui de Schmidt, par contre, ne l'admet pas. Il y a certainement là une faiblesse de sa représentation, la mésomérie jouant un rôle considérable dans les phénomènes biologiques, comme nous le montrons ailleurs à propos des carbures cancérigènes.

Et même en usant d'hypothèses simplificatrices comme l'a fait Otto Schmidt, il ne semble pas que la mécanique ondulatoire puisse, dans l'état actuel des choses, rendre compte des structures de molécules substituées ou de molécules contenant des hétérocycles. Du moins, nous n'avons jamais rencontré un mémoire traitant des molécules complexes à cycle pyridinique par exemple. La dissymétrie de la molécule complique naturellement l'étude mathématique de la structure. Les théories purement formelles semblent donc impuissantes devant certains problèmes.

Par ailleurs, les chimistes ont peu souvent une convergence d'arguments pour appuyer les structures qu'ils proposent. Ils en suggèrent plusieurs que confirment des raisons également bonnes. Ils semblent d'ailleurs avoir tort lorsqu'ils n'en adoptent qu'une seule, au moins pour les molécules en résonance. Les travaux de Fieser [6] et les critiques de Pauling à ce sujet, sont suggestifs.

Il était intéressant de chercher si, par des méthodes physicochimiques, il était possible de déterminer les structures mésomères d'un composé organique. La magnétochimie a été notre réactif des structures. Nous avons étudié plus particulièrement les carbures de la série isocyclique et les composés de la série pyridinique, dont les structures mésomères ont une grande importance dans les phénomènes biologiques, en particulier pour l'étude des propriétés cancérigènes et mitoclasiques.

II. — Considérations techniques et théoriques.

a. Considérations techniques. — Les nombres qui caractérisent la structure d'un corps sont les susceptibilités moléculaires K_M, produits de la susceptibilité spécifique par la masse moléculaire du composé. Elles sont déterminées au moyen de la balance magnétique utilisée par Pascal [7]. Les mesures sont relatives, le corps de référence étant l'eau bi-distillée dont la susceptibilité spécifique est $K_S = -0{,}72.10^{-6}$ C. G. S. La susceptibilité de l'air est prise égale à $+0{,}029.10^{-6}$. L'erreur relative faite sur les mesures est inférieure au 1/100e. Pour les mesures auxquelles nous nous référons et que nous n'avons pas faites, le nom de l'auteur est indiqué entre parenthèses. Nous avons très soigneusement préparé ou purifié les corps que nous avons étudiés. Leur état de pureté a été contrôlé par voies chimique et magnétochimique.

b. Considérations théoriques. — Pascal [7] a montré, dès 1910, que la susceptibilité moléculaire d'un composé organique diamagnétique pouvait être calculée *a priori*. Elle est la somme des susceptibilités des atomes qui composent la molécule, augmentée de la somme des incréments caractéristiques de la structure. La loi d'additivité est la loi fondamentale de la magnétochimie. Pour tous les calculs, nous avons adopté le système de susceptibilités atomiques déterminé par Pascal.

La magnétochimie nous a permis de déceler deux groupes de structures mésomères que nous avons

assimilés aux structures de Kékulé et aux structures de Dewar. Cette représentation n'est que formelle. En fait, dans un carbure aromatique, la magnétochimie, par l'introduction des incréments caractéristiques des carbones nucléaires, permet de rechercher la nature des cycles. Lorsque les caractères magnétiques s'écartent de ceux d'un noyau benzénique, nous représentons ce cycle avec une liaison Dewar. Ceci explique aisément que la liaison Dewar ne fasse intervenir aucun incrément magnétochimique particulier. Elle permet simplement de respecter la tétravalence du carbone. Lorsqu'un cycle, au contraire, est magnétochimiquement normal, nous lui donnons une structure de Kékulé. Ces formules sont des représentations commodes, mais dont il ne faut pas méconnaître l'arbitraire.

Les incréments caractéristiques des carbones nucléaires sont les suivants :

Carbone mononucléaire : $C_I = -0{,}24.10^{-6}$.
» binucléaire : $C_{II} = -3{,}07.10^{-6}$.
» trinucléaire : $C_{III} = -4{,}03.10^{-6}$.

La faible importance de l'incrément du carbone mononucléaire explique l'impuissance de la magnétochimie devant la détermination des formes mésomères du benzène. Les formes de Kékulé et les formes de Dewar du benzène ne diffèrent, en effet, que par une double liaison ou encore par $2C_I$. La différence des susceptibilités correspondant aux structures de Kékulé et de Dewar est de $-0{,}48.10^{-6}$. Or, la susceptibilité du benzène étant de $-55{,}3.10^{-6}$, l'erreur relative introduite en confondant les 2 structures est inférieure à 1/100e, ce qui est de l'ordre des erreurs d'expérience. L'équation d'onde du benzène supplée à cette insuffisance de la magnétochimie.

Pour des molécules à noyaux benzéniques plus compliquées et aussi compliquées qu'on le veut d'ailleurs, pour lesquelles il est très difficile ou pratiquement impossible d'établir des équations d'onde, la magnétochimie indique, au contraire, les structures mésomères. Mais lorsque 2 structures mésomères possibles ne différeront que par deux carbones mononucléaires, elles seront considérées comme identiques. Ceci ne se produit que pour des structures Dewar, de telle sorte qu'en résumé, la magnétochimie isole un groupe de structures de Kékulé et un groupe de structure de Dewar. Elle caractérise chaque groupe par sa susceptibilité moléculaire.

Il nous arrivera fréquemment d'attribuer à un corps la structure de Dewar ou la structure de Kékulé. Il n'y a là qu'une simplification du langage et nous n'oublions pas la coexistence de toutes les structures avec leur pourcentage différent, mais nous signifierons ainsi que, pour le corps considéré, le groupe de structure de Dewar ou de Kékulé est largement prédominant.

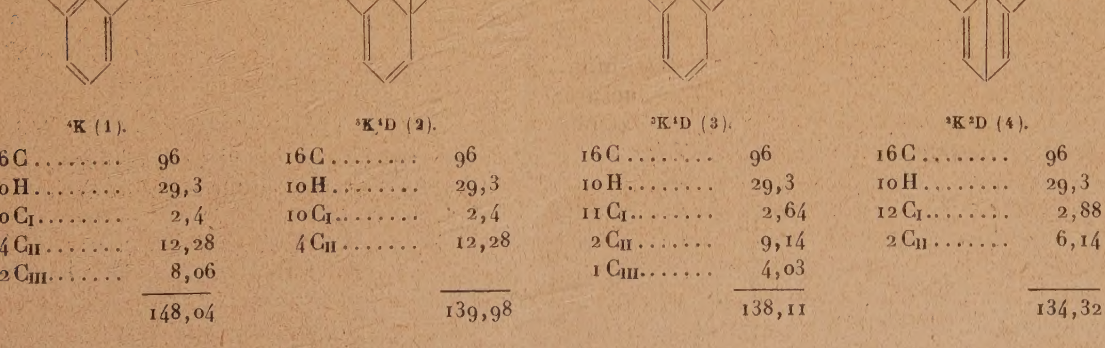
Par la suite, nous avons adopté la symbolique suivante :

K représente une structure de Kékulé,
D représente une structure de Dewar.

Si un carbure aromatique a deux noyaux de Kékulé et un de Dewar, il sera formulé : $^2K\,^1D$. S'il a trois noyaux de Kékulé ^3K, etc.

K caractérise globalement les structures K_1 et K_2 dont nous avons déjà parlé et D, les structures D_1, D_2, D_3.

Cette symbolique nous amène à considérer, pour chaque carbure, un grand nombre de structures mésomères possibles, et l'exemple du pyrène qui n'a pourtant que 4 noyaux est significatif.



^4K (1).

16 C	96
10 H	29,3
10 C_I	2,4
4 C_{II}	12,28
2 C_{III}	8,06
	148,04

$^3K\,^1D$ (2).

16 C	96
10 H	29,3
10 C_I	2,4
4 C_{II}	12,28
	139,98

$^3K\,^1D$ (3).

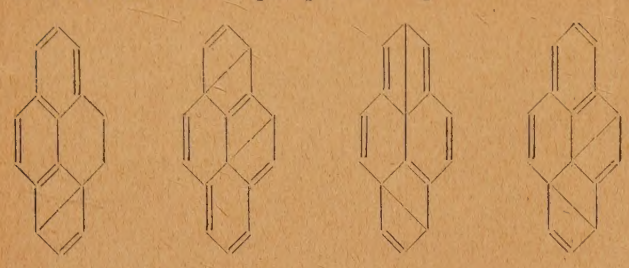
16 C	96
10 H	29,3
11 C_I	2,64
2 C_{II}	9,14
1 C_{III}	4,03
	138,11

$^2K\,^2D$ (4).

16 C	96
10 H	29,3
12 C_I	2,88
2 C_{II}	6,14
	134,32

On voit, sur cet exemple, que la précision des mesures ne permet pas de différencier les schémas 2 de 3. Il reste, pour le pyrène, les structures de Kékulé ^4K et deux groupes de structures de Dewar magnétiquement différenciables. Nous ne reproduisons naturellement pas toutes les structures pour

lesquelles on pourrait encore calculer la susceptibilité et dont voici quelques exemples :



La considération systématique de toutes ces structures mésomères possibles pour les différents carbures étudiés nous semble vaine.

Les seules structures que nous ayons retenues et indiquées par la suite sont celles données expérimentalement par la magnétochimie et compatibles avec les propriétés chimiques connues des hydrocarbures étudiés. Les raisons de symétrie n'ont pas été absentes de nos déterminations.

Les formules que nous avons proposées permettent de prévoir la plupart des réactions chimiques, et c'est l'essentiel de ce que leur demande l'organicien.

III. — **Étude expérimentale.**

A. **Noyaux isocycliques.** — Ce sont les relations entre la structure et les propriétés biologiques des hydrocarbures qui nous intéressent plus particulièrement et, de ce point de vue, le naphtalène est e premier terme de notre étude.

a. Mésomérie du naphtalène et de ses dérivés.

^{2}K. ^{1}K^{1}D.

Résultats numériques :

	K_M calculé.	K_M mesuré.
Forme ^{2}K	$-91,5.10^6$	
» ^{1}K^{1}D	$-85,3$	
Naphtalène (Pascal)	-	$-89,5.10^6$
» (Oxley) [8]...	-	$-89,8$

Dans le naphtalène, les structures de Kékulé prédominent largement, ce qui est confirmé par les calculs de Sherman [9]. Celui-ci, en effet, a montré que les coefficients de la fonction d'onde étaient respectivement de 1 pour les structures ^{2}K et de 0,336 pour les structures ^{1}D^{1}K. Or, si comme il est légitime de le faire, on ne considère, sur les 42 structures canoniques possibles, que les 3 structures de Kékulé et les 16 structures individuellement excitées, ces coefficients correspondent aux « pourcentages » respectifs suivants : 74 pour 100 de formes de Kékulé contre 36 pour 100 de formes individuellement excitées. Le calcul fait à partir des données magnétochimiques précédentes, en admettant la loi d'additivité pour les différentes formes, conduit à 69 pour 100 des formes de Kékulé contre 31 pour 100 des formes Dewar. La concordance entre les résultats obtenus par deux méthodes aussi différentes est donc très satisfaisante.

La possibilité d'une formule dissymétrique du naphtalène avait été déjà envisagée par Harries [10] pour expliquer l'action de l'ozone sur ce corps, et par Willstätter et Weser [11] pour rendre compte des particularités de l'hydrogénation. Dans les dérivés du naphtalène que nous avons étudiés, les formes de Kékulé prédominent comme le montrent les résultats suivants :

α-Méthyl-naphtalène.

CH_3

^{2}K $= -103,4.10^{-6}$
^{1}K^{1}D $= -97,2$ »
trouvé $= -103,8$ »

β-Méthyl-naphtalène.

CH_3

^{2}K $= -103,4.10^{-6}$
^{1}K^{1}D $= -97,2$ »
trouvé $= -103,1$ »

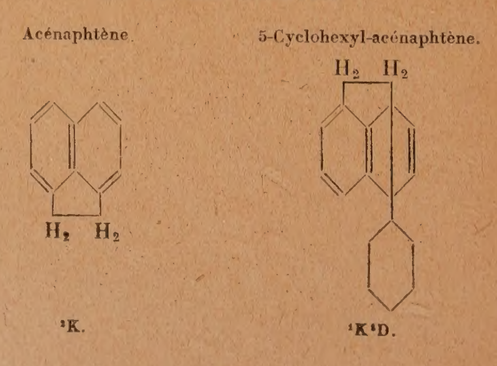
1.6-Diméthyl-naphtalène.

CH_3 CH_3

^{2}K $= -115,2.10^{-6}$
^{1}K^{1}D $= -109,1$ »
trouvé $= -113,3$ »

Il est très important de remarquer, à cause des études en cours, que la susceptibilité magnétique de ces corps a été mesurée alors qu'ils venaient d'être distillés.

b. Mésomérie de l'acénaphtène et de ses dérivés.



^{2}K. ^{1}K^{1}D.

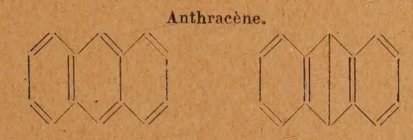
Résultats numériques :

^2K	$= -109{,}4 \cdot 10^{-6}$	^2K	$= -172{,}2 \cdot 10^{-6}$
$^1K\,^1D$	$= -103{,}2$ »	$^1K\,^1D$	$= -165{,}6$ »
trouvé	$= -109{,}3$ »	trouvé	$= -165{,}2$ »

L'acénaphtène possède la structure de Kékulé; son oxydation facile en acénaphtène quinone est, en effet, en faveur des structures symétriques. Le monocyclohexylacénaphtène a, au contraire, la structure Dewar.

c. Mésomérie de l'anthracène et de ses dérivés.

Anthracène.



Résultats numériques :

^3K	$= -128{,}0 \cdot 10^{-6}$	
$^2K\,^1D$	$= -116{,}0$ »	
trouvé	$= -123{,}9$ »	(Pascal)
»	$= -123{,}7$ »	(Oxley)
»	$= -123{,}0$ »	

Il y a prépondérance des formes ^3K. Le calcul donne, à partir de nos résultats, une participation de 58 pour 100 de ces formes contre 42 pour 100 de structures $^2K\,^1D$. Ceci est confirmé par les réactions chimiques. C'est ainsi qu'on obtient facilement l'anthraquinone par rupture oxydative de la liaison Dewar en 9-10, alors que le naphtalène, dans la molécule duquel les structures de Kékulé sont plus importantes, se transforme difficilement en 1.4-naphtoquinone. D'autre part, la facilité avec laquelle l'anthracène donne des synthèses diéniques rend compte de la prépondérance des structures de Kékulé. Depuis longtemps déjà, les chimistes écrivaient indifféremment la formule de l'anthracène des deux manières afin de pouvoir expliquer les différents types de réaction : ainsi, Ingold [12], par ses considérations chimiques, envisageait la possibilité de passage des formes de Kékulé aux formes Dewar. Nous apportons des nombres qui justifient cette conception. L'étude de certains composés anthracéniques va montrer l'utilisation que l'on peut faire des deux types de formules, et la possibilité de donner à certains dérivés des formules déterminées.

1.2-Benzanthracène.

$^3K\,^1D$.

Résultats numériques :

^4K	$= -164{,}5 \cdot 10^{-6}$
$^3K\,^1D$	$= -152{,}7$ »
trouvé	$= -153{,}7$ »

Les structures de Kékulé passent ici tout à fait au second plan. Les chimistes pourront formuler le 1.2-benzanthracène de la manière suivante par exemple : schéma $^3K\,^1D$.

Or, au point de vue chimique, cet hydrocarbure s'oxyde très facilement en 9.10-benzanthraquinone, qui, par réduction, le régénère aisément : ce sont des réactions qui font appel à la liaison Dewar. Les synthèses diéniques sont, d'autre part, plus difficiles à réaliser qu'avec l'anthracène.

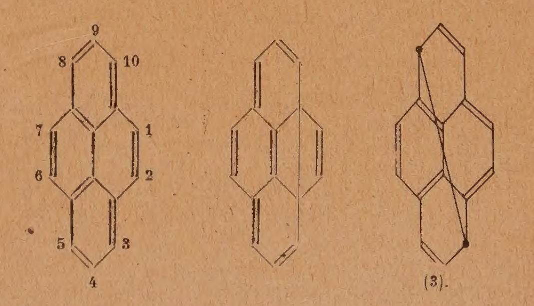
1.2.5.6-Dibenzanthracène.

Résultats numériques :

^5K	$= -201{,}0 \cdot 10^{-6}$
$^4K\,^1D$	$= -189{,}1$ »
trouvé	$= -188{,}8$ »

La molécule de 1.2.5.6-dibenzanthracène possède, à un degré encore plus prononcé que dans l'exemple précédent, la structure Dewar. Or, au point de vue chimique, ce corps donne, avec l'anhydride maléique, un composé d'addition très instable, qui régénère facilement l'hydrocarbure. La synthèse diénique, caractéristique de la structure de Kékulé, est donc très difficile à réaliser, ce qui est conforme aux données magnétochimiques. Au contraire, l'hydrogénation en méso se fait facilement, ce qui montre bien l'intervention de la liaison Dewar.

d. Mésomérie du pyrène et de ses dérivés.

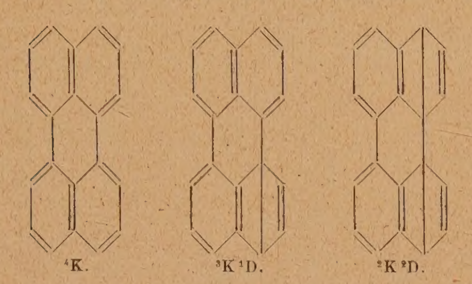


Résultats numériques :

^4K	$= -148{,}0 \cdot 10^{-6}$
$^3K\,^1D$ (2)	$= -140{,}0$ »
trouvé	$= -145{,}6$ »

La susceptibilité magnétique indique une prédominance marquée des structures de Kékulé. L'existence de la structure $^3K\,^1D$ est cependant indiquée, ce qui est confirmé du côté chimique, par la possibilité d'oxyder le pyrène en 3.10-pyrène-quinone. Dans ses études spectrochimiques, Clar avait admis, pour expliquer la présence de certaines bandes d'absorption ultraviolettes, des structures analogues aux nôtres, qu'il représentait d'ailleurs différemment. Il avait été amené à envisager comme possible, la structure (3) : la magnétochimie est impuissante à déceler un tel schéma, mais cette structure a l'avantage de rendre compte de l'obtention de la 3.8-pyrène-quinone par oxydation du pyrène.

e. Mésomérie du pérylène.



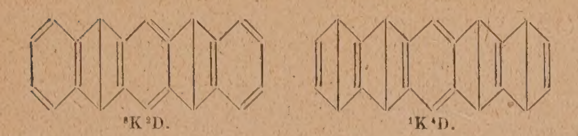
^4K. $^3K\,^1D$. $^2K\,^2D$.

Résultats numériques :

$^4K = -171{,}3 \cdot 10^{-6}$
$^3K\,^1D = -164{,}7$ »
$^2K\,^2D = -158{,}9$ »
trouvé $= -163{,}5$ »

Les chimistes formulent d'habitude le pérylène suivant le schéma ^4K. Les déterminations magnétochimiques montrent que cet hydrocarbure possède plutôt la structure $^3K\,^1D$ ou $^2K\,^2D$. Ceci a l'avantage d'expliquer certaines particularités présentées par le pérylène, telles que sa couleur jaune, ou la possibilité de fixer une seule molécule d'anhydride maléique. La formule dissymétrique peut, seule, expliquer cette dernière propriété, la formule symétrique classique laissant prévoir la possibilité d'addition de deux molécules de philodiène (Clar a d'ailleurs déjà insisté sur ce point).

f. Mésomérie du pentacène.



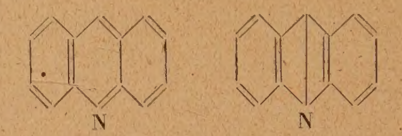
$^3K\,^2D$. $^1K\,^4D$.

Résultats numériques :

$^5K = -200{,}9 \cdot 10^{-6}$
$^3K\,^2D = -177{,}3$ »
$^1K\,^4D = -176{,}4$ »
trouvé $= -172$ » (Müller)

Le nombre de formules que l'on peut proposer pour le pentacène est évidemment nombreux puisque ce corps a cinq cycles. Nous ne proposons que les deux formules précédentes qui sont compatibles avec les réactions chimiques. En effet, cet hydrocarbure ne fixe qu'une seule molécule d'anhydride maléique, et ce, sur le noyau médian.

B. **Noyaux hétérocycliques azotés.** — Ainsi que pour l'anthracène, les chimistes adoptent, pour l'acridine, les deux formules ci-dessous :



Il était intéressant, étant donné l'analogie de structure entre l'acridine et l'anthracène d'une part, et l'importance biologique des dérivés acridiques d'autre part (pouvoirs cancérigènes et bactéricides), de voir si les résultats obtenus par la magnétochimie dans le domaine de l'anthracène pouvaient être transposés dans celui de l'acridine.

a. Mésomérie de l'acridine.

Résultats numériques :

$^3K = -123{,}4 \cdot 10^{-6}$
$^2K\,^1D = -118{,}1$ »
trouvé $= -127{,}0$ »

L'acridine possède trois noyaux benzéniques. On constate, sans pouvoir actuellement en donner une explication quantitative, ni une représentation formelle, une augmentation du diamagnétisme de $-3{,}6 \cdot 10^{-6}$ C. G. S., ce qui correspond à une diminution de la densité électronique. Il est curieux de noter, qu'en corrélation avec ce phénomène, on décèle pour ce corps les propriétés physiologiques particulières (par exemple pouvoir irritant intense, opposé à l'innocuité des 2.3-dialcoyl-quinoléine).

Quoi qu'il en soit, la structure de Kékulé est confirmée par les propriétés chimiques de l'acridine. En effet, les hydrogènes du groupement méthyle de la 9-méthylacridine sont très mobiles et réagissent avec le formol, les aldéhydes aromatiques ou la *p*-nitrosodiméthylaniline. Cette mobilité semble être due, selon toute probabilité, à la proximité du noyau benzénique; d'autre part, les synthèses diéniques sont faciles sur le noyau médian de l'acridine.

Selon leur nature, les substitutions en méso déplacent l'équilibre dans un sens ou dans l'autre. C'est ainsi que la 9-(diéthylméthyl)-acridine garde une structure de Kékulé, tandis que la phénylpropylacridine a une structure Dewar, comme le

montre les résultats suivants :

9-(Diéthylméthyl)-acridine.

$CH-(C_2H_5)_2$

N

$^3K = -182,7.10^{-6}$
$^2K^1D = -171,1$ »
trouvé $= -181,0$ »

9-Phénylpropyl-acridine.

$(CH_2)_3-C_6H_5$

N

$^3K = -206,7.10^{-6}$
$^2K^1D = -195,1$ »
trouvé $= -193,4$ »

b. Mésomérie de la 9-méthyl-1.2-benzacridine.

CH_3

N

Résultats numériques :

$^4K = -171,7.10^{-6}$
$^3K^1D = -160,2$ »
trouvé $= -163,8$ »

Comme pour la benzanthracène, l'accolement angulaire d'un noyau benzénique favorise l'existence des structures Dewar. Conformément à ceci, les hydrogènes du radical méthyle sont beaucoup moins mobiles que dans la 9-méthylacridine, et ne réagissent pas avec la *p*-nitrosodiméthylaniline dans les mêmes conditions.

c. 1.2.5.6-Dibenzacridine.

N

Résultats numériques :

$^5K = -197,3.10^{-6}$
$^4K^1D = -185,8$ »
trouvé $= -186,4$ »

Cette dibenzacridine possède la structure Dewar. Ceci est confirmé au point de vue chimique par le fait que le dérivé 9-méthylé de ce corps est absolument inerte vis-à-vis de la *p*-nitrosodiméthylaniline.

IV. — Conclusions.

Cette étude montre que la magnétochimie, dans la forme que Pascal a su lui donner, peut être un moyen d'investigation précieux pour l'étude des structures chimiques. Elle nous a permis de déterminer, dans un composé donné, la structure mésomère prédominante, et ainsi, de pouvoir choisir la formule expliquant au mieux les réactions chimiques. Elle met également en lumière l'intéressant parallélisme existant entre les composés anthracéniques et acridiques. Elle a été particulièrement féconde dans l'étude des dérivés substitués qu'il n'est pas possible d'aborder par la Mécanique quantique. Enfin, elle jette un jour nouveau sur certains problèmes biologiques : le caractère cancérigène d'un hydrocarbure semble lié, en effet, comme nous le montrons ailleurs [13], à l'intervention des liaisons Dewar, autrement dit à la dépréciation du diamagnétisme moléculaire.

Manuscrit reçu le 12 juin 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Pauling, *Fortschritte der Chemie organischen Naturstoffe* (Wien, 1939).
[2] *Göttinger Nahr. Math.-Phys. Kl.*, 1932, p. 337.
[3] *Papers and Discussions of the international congress on Physics* (Londres, 1934), vol. **2**, p. 8 à 14.
[4] C. V. Jonsson, *Arkiv för chemi; mineralogi och geologi*, 15 (A), n° **14**, p. 1.
[5] *Zeitschr. für Physikal. Chem.*, **42**, p. 83.
[6] Voir E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe* (Berlin, 1941), p. 54.
[7] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1912, **25**, p. 289; 1910, **19**, p. 5.
[8] *Phil. Trans.*, 1914, **214** (A), p. 109.
[9] *Journ. of chem. Physics*, 1934, **2**, p. 488.
[10] *Liebigs'Ann.*, 1905, **342**, p. 311.
[11] *Ber. T.*, 1911, **44**, p. 3430.
[12] *Journ. of chem. Soc.*, 1926, p. 3080.
[13] Pacault, *C. R.*, juillet 1944 (*sous presse*).

SUR LES FRÉQUENCES PROPRES COMMUNES A DES ENSEMBLES DE CIRCUITS ALTERNÉS

Par Maurice PARODI.

Sommaire. — L'auteur donne les conditions que doivent satisfaire les paramètres de files de circuits alternés terminées par des circuits identiques, différents des circuits intermédiaires, pour que ces files aient des fréquences propres communes quelles que soient leurs longueurs. Il montre que ces fréquences, quand elles existent, appartiennent à l'ensemble des fréquences limites du filtre que constituent les circuits alternés.

1. Méthode générale. — Considérons le système figuré ci-dessous (*fig.* 1), comportant un nombre n impair de circuits.

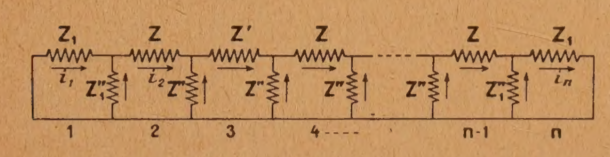


Fig. 1.

En représentant par i_1, i_2, ... les intensités des courants qui parcourent les impédances en série, les équations électriques du système sont

$$\begin{aligned}(z_1+z_1'')i_1 - z_1''\, i_2 &= 0,\\ -z_1'' i_1 + (z+z''+z_1'')i_2 - z''\, i_3 &= 0,\\ -z''\, i_2 + (z'+2z'')\, i_3 - z''\, i_4 &= 0,\\ -z''\, i_3 + (z+2z'')\, i_4 - z''\, i_5 &= 0,\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots&,\\ -z'' i_{n-2} + (z+z''+z_1'')\, i_{n-1} - z_1'' i_n &= 0,\\ -z_1'' i_{n-1} + (z_1+z_1'')\, i_n &= 0.\end{aligned}$$

Les impédances étant fonctions de la pulsation du courant, en posant

$$\alpha = -\frac{z_1+z_1''}{z''}, \qquad \beta = \frac{z_1''}{z''}, \qquad \gamma = -\frac{z+z''+z_1''}{z''},$$

$$x' = -\frac{z'+2z''}{z''}, \qquad x'' = -\frac{z+2z''}{z''},$$

l'équation aux pulsations propres s'écrit

$$\Omega(\omega) = \begin{vmatrix} \alpha & 1 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0\\ \beta & \gamma & 1 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & x' & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & x'' & 1 & \ldots & 0 & 0 & 0\\ . & . & . & . & . & \ldots & . & . & .\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 1 & \gamma & \beta\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & \alpha \end{vmatrix} = 0.$$

Posons

$$\begin{matrix}\Delta_m^p = \\ (m \text{ pair})\end{matrix} \begin{vmatrix} x' & 1 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0\\ 1 & x'' & 1 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & x' & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0\\ . & . & . & . & . & \ldots & . & . & .\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 1 & x' & 1\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & x'' \end{vmatrix},$$

$$\begin{matrix}\Delta_\mu^i = \\ (\mu \text{ impair})\end{matrix} \begin{vmatrix} x' & 1 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0\\ 1 & x'' & 1 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0\\ 0 & 1 & x' & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0\\ . & . & . & . & . & \ldots & . & . & .\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 1 & x'' & 1\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & x' \end{vmatrix}.$$

En désignant par $\Delta_m^{p'}$ et $\Delta_\mu^{i'}$ les déterminants qui se déduisent des précédents en permutant x' et x'', il apparaît que l'on a

$$\Omega(\omega) = (\alpha\gamma-\beta)^2 \Delta_{n-4}^{i} - 2\alpha(\alpha\gamma-\beta)\,\Delta_{n-5}^{p} + \alpha^2 \Delta_{n-6}^{i'}. \quad (1)$$

Or on sait [1] que

$$\Delta_m^p = \Delta_m^{p'}, \qquad \Delta_\mu^i = \frac{x'}{x''}\Delta_\mu^{i'},$$

il vient donc

$$\Omega(\omega) = (\alpha\gamma-\beta)^2 \frac{x'}{x''}\Delta_{n-4}^{i'} - 2\alpha(\alpha\gamma-\beta)\Delta_{n-5}^{p} + \alpha^2 \Delta_{n-6}^{i'}. \quad (2)$$

D'autre part, entre $\Delta_m^{p'}$ et $\Delta_\mu^{i'}$ existe la relation de récurrence

$$\Delta_{n-4}^{i'} - x''\Delta_{n-5}^{p} + \Delta_{n-6}^{i'} = 0. \quad (3)$$

Si donc il est possible de déterminer les impédances ainsi que x' et x'' de façon que les coefficients de (2) et (3) soient proportionnels, on saura trouver des racines de (2) auxquelles correspondront des fréquences propres identiques quel que soit le nombre total n des circuits de la file.

Ceci veut

$$\frac{(\alpha\gamma-\beta)^2 \dfrac{x'}{x''}}{1} = \frac{2\alpha(\alpha\gamma-\beta)}{x''} = \frac{\alpha^2}{1}.$$

On en déduit

$$x'x'' = 4, \tag{4}$$

$$(\alpha\gamma - \beta)x' = 2\alpha. \tag{5}$$

La relation (4) donne

$$\frac{z + 2z''}{z''}\,\frac{z' + 2z''}{z''} = 4 \tag{4'}$$

et (5)

$$z'z''(z_1 + z_1'') - z_1 z_1''(z' + 2z'') = 0. \tag{5'}$$

Si nous considérons maintenant l'ensemble des $n - 2$ circuits alternés, nous pouvons l'envisager comme formé par la répétition périodique des quadripôles T_1 et T_2 figurés ci-dessous (*fig.* 2).

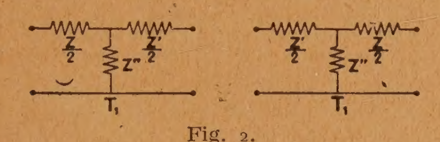


Fig. 2.

Leurs matrices caractéristiques sont

$$(\mathrm{T}_1) = \begin{pmatrix} \dfrac{\dfrac{z'}{2} + z''}{z''} & \dfrac{\dfrac{z'z''}{2} + \dfrac{zz''}{2} + \dfrac{zz'}{4}}{z''} \\ \dfrac{1}{z''} & \dfrac{\dfrac{z}{2} + z''}{z''} \end{pmatrix},$$

$$(\mathrm{T}_2) = \begin{pmatrix} \dfrac{\dfrac{z}{2} + z''}{z''} & \dfrac{\dfrac{zz''}{2} + \dfrac{z'z''}{2} + \dfrac{zz'}{4}}{z''} \\ \dfrac{1}{z''} & \dfrac{\dfrac{z'}{2} + z''}{z''} \end{pmatrix}.$$

La matrice caractéristique de l'ensemble de ces deux quadripôles s'écrit

$$(\mathrm{T}) = (\mathrm{T}_1)(\mathrm{T}_2).$$

Elle est de la forme

$$(\mathrm{T}) = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}$$

et un calcul immédiat donne l'équation aux pulsations limites du filtre que constitue l'ensemble des $n - 2$ circuits alternés

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha + \delta}{2} - 1\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\,\frac{z + 2z''}{z''}\,\frac{z' + 2z''}{z''} - 2\right) = \begin{cases} 0 \\ -1 \end{cases}$$

Il apparaît immédiatement que l'une de ces équations est identique à la relation (4)'; *ainsi les fréquences propres communes, si elles existent, appartiennent à l'ensemble des fréquences limites du filtre que constituent les $n - 2$ circuits alternés.*

Cette circonstance se produira quand (4)' et (5)' se trouveront simultanément vérifiées.

Application. — Considérons le réseau particulier représenté figure 3.

Avec les notations du paragraphe précédent, il vient

$$z_1 = iL_1\omega, \qquad z = il\omega, \qquad z' = iL\omega,$$

$$z_1'' = -\frac{i}{C_1\omega}, \qquad z'' = -\frac{i}{C\omega},$$

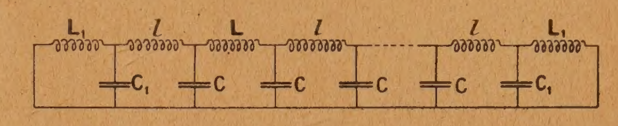


Fig. 3.

(4)' donne la pulsation commune

$$\omega = \sqrt{\frac{2}{C}\,\frac{l + L}{lL}}$$

et la condition d'existence est donnée par (5)' qui s'écrit

$$\frac{C}{C_1} = \frac{2L_1\left(\dfrac{1}{l} + \dfrac{1}{L}\right)}{1 + 2\dfrac{L_1}{l}}.$$

Si l'on suppose $l = L$, on obtient des résultats exposés dans la publication antérieure [2].

II. Étude particulière d'un couplage par inductance mutuelle.

— Considérons le système de n circuits (n impair) figuré ci-dessous (*fig.* 4), où l, l' et L_1 représentent les self-inductances *totales* de chaque variété de circuit.

Fig. 4.

En prenant comme variables les quantités d'électricité q_k qui circulent dans les divers circuits, les équations du système s'écrivent

$$C_1L_1q_1'' + C_1M_1q_2'' + q_1 = 0,$$
$$C\,l\,q_2'' + C\,M_1q_1'' + C\,M\,q_3'' + q_2 = 0,$$
$$C'l'q_3'' + C'M\,q_2'' + C'M\,q_4'' + q_3 = 0,$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,$$
$$C\,l\,q_{n-1}'' + C\,M\,q_{n-2}'' + C\,M_1q_n'' + q_{n-1} = 0,$$
$$C_1L_1q_n'' + C_1M_1q_{n-1}'' + q_n = 0.$$

En cherchant des solutions de la forme $q_k = A_k \cos\omega t$ et en posant

$$\alpha = \frac{C_1L_1\omega^2 - 1}{C_1M_1\omega^2}, \qquad \beta = \frac{M_1}{M},$$

$$x' = \frac{C\,l\omega^2 - 1}{CM\omega^2}, \qquad x'' = \frac{C'l'\omega^2 - 1}{C'M\omega^2},$$

l'équation aux pulsations propres s'écrit

$$\Omega(\omega) = \begin{vmatrix} \alpha & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \beta & x' & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x'' & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ . & . & . & . & \dots & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & x' & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & \alpha \end{vmatrix} = 0.$$

Avec les notations du paragraphe précédent, il vient

$$\Omega(\omega) = \alpha^2 \frac{x'}{x''} \Delta^{i'}_{n-2} - 2\alpha\beta\Delta^{p}_{n-3} + \beta^2\Delta^{i'}_{n-4}, \qquad (6)$$

et compte tenu de la relation de récurrence qui lie $\Delta^{i'}_m$ et Δ^{p}_m, l'existence des fréquences communes est conditionnée par les relations

$$\frac{\alpha^2 \frac{x'}{x''}}{1} = \frac{2\alpha\beta}{x''} = \frac{\beta^2}{1}$$

qui veulent

$$x'x'' = 4, \qquad (7)$$

$$\alpha x' = 2\beta. \qquad (8)$$

La relation (7) donne

$$\frac{(1 - Cl\omega^2)(1 - C'l'\omega^2)}{CC'M^2\omega^4} = 4. \qquad (7')$$

Introduisons les pulsations propres ω_1 et ω_2 des circuits alternés

$$\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{Cl}}, \qquad \omega_2 = \frac{1}{\sqrt{C'l'}}.$$

L'équation (7)' s'écrit

$$(1 - 4\mu^2)\omega^4 - (\omega_1^2 + \omega_2^2)\omega^2 + \omega_1^2\omega_2^2 = 0 \qquad (7'')$$

avec

$$\mu^2 = \frac{M^2}{ll'}.$$

On reconnaît l'équation aux pulsations limites extrêmes du filtre à deux bandes passantes que constitue l'ensemble des circuits récurrents (l, C) et l', C') [3].

Ainsi les fréquences communes, si elles existent, appartiennent à l'ensemble des fréquences limites du filtre que constituent les circuits alternés.

La condition d'existence (8) s'écrit d'autre part, en introduisant la pulsation propre ω_0 des circuits terminaux $\left(\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{C_1L_1}}\right)$

$$(1 - 2\mu'^2)\omega^4 - (\omega_1^2 + \omega_0^2)\omega^2 + \omega_1^2\omega_0^2 = 0 \qquad (8')$$

où

$$\mu'^2 = \frac{M_1^2}{L_1 l}.$$

Si l'on veut que toutes les files obtenues en faisant varier le nombre des circuits intermédiaires aient *deux fréquences propres communes,* il faut que les coefficients de (7)'' et (8)' soient proportionnels; ceci veut

$$\frac{1 - 2\mu'^2}{1 - 4\mu^2} = \frac{\omega_1^2 + \omega_0^2}{\omega_1^2 + \omega_2^2} = \frac{\omega_0^2}{\omega_2^2}.$$

On en déduit

$$\omega_0 = \omega_2,$$

ce qui exprime que les circuits extrêmes doivent être accordés avec les circuits de rangs impairs (l', C'), et

$$\mu'^2 = 2\mu^2,$$

c'est-à-dire

$$\left(\frac{M_1}{M}\right)^2 = 2\frac{L_1}{l'}.$$

Nous obtenons ainsi une généralisation des résultats obtenus antérieurement dans le cas où

$$l = l', \quad C = C' \quad (^1).$$

(¹) Voir référence [1], p. 27.

Manuscrit reçu le 26 juin 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] M. Parodi, *Application des polynomes électrosphériques à l'étude des systèmes oscillants à un grand nombre de degrés de liberté* (Gauthier-Villars), 1944, p. 31.

[2] M. Parodi et F. Raymond, *R. G. E.*, 1941, **50**, p. 62.

[3] M. Parodi, *R. G. E.*, 1939, **45**, p. 521.

RÉPARTITION DU POTENTIEL DANS UN FAISCEAU ÉLECTRONIQUE CYLINDRIQUE

Par P. GUÉNARD,

Ingénieur au Laboratoire de Recherches « Tubes Électroniques »
de la Compagnie générale de Télégraphie sans Fil.

Sommaire. — Le problème de la répartition du potentiel dans un dispositif comportant un faisceau électronique cylindrique parfaitement focalisé circulant dans un tube métallique coaxial limité par deux grilles planes est abordé dans deux cas limites, celui du faisceau cylindrique indéfini circulant dans un tube métallique indéfini et celui du faisceau cylindrique traversant successivement deux grilles planes. Dans le premier cas, le calcul de la répartition du potentiel est effectué complètement. Dans le second cas, la répartition de potentiel est encadrée entre deux répartitions plus simples dont on donne l'expression.

Exposé du problème et hypothèses.

L'étude du comportement des électrons dans l'espace de rassemblement des tubes à modulation de vitesse a fait l'objet de nombreux travaux, dans lesquels les effets de la charge d'espace ont été en général négligés. Un article paru dans ces colonnes [1] a envisagé l'influence de la charge d'espace sur le groupement électronique provoqué par la modulation du faisceau en vitesse. Cette étude a été faite avec l'hypothèse que la densité de courant était assez faible pour qu'on puisse la supposer constante dans toute la section droite du faisceau, et la condition correspondante a été établie par une étude sommaire de la répartition du potentiel dans le faisceau non modulé. Le présent article se propose d'étudier d'une façon plus complète cette répartition de potentiel.

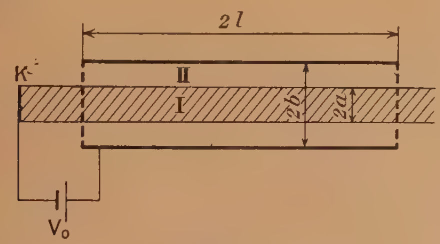


Fig. 1.

On considère le dispositif suivant : Un tube métallique de rayon b est limité par deux grilles à la distance $2\,l$ (*fig.* 1), ces deux grilles sont supposées équipotentielles et perméables aux électrons. L'ensemble est porté au potentiel V_0 par rapport à une cathode K qui envoie le long de l'axe du tube un faisceau électronique de rayon a : *Ce faisceau est focalisé par un champ magnétique parallèle à l'axe supposé suffisamment intense pour que le faisceau ne diverge pas de façon appréciable dans sa traversée du tube.* A son entrée dans le tube, le faisceau est homogène dans sa section; en tout point on y trouve même densité de courant I_0, même densité de charge $-\rho_0$ et même vitesse v_0 correspondant au potentiel V_0. La conservation de l'électricité impose alors à la densité de courant d'être constante dans tout le volume du faisceau et égale à I_0. Le potentiel V, qui possède évidemment la symétrie de révolution par rapport à l'axe, présente, par suite des effets de charge d'espace, un minimum au centre du faisceau. Lorsque la longueur $2\,l$ du tube est grande par rapport à son rayon b, il existe dans la partie centrale du tube une région où les effets des bouts sont négligeables et où le potentiel ne varie pratiquement qu'avec la distance r à l'axe. La répartition de potentiel dans cette région est pratiquement identique à la répartition limite correspondant à l infini. Lorsque, au contraire, la paroi métallique cylindrique est éloignée du faisceau et que le tube est relativement court, on peut négliger l'influence de cette paroi et étudier la répartition de potentiel d'un faisceau cylindrique circulant normalement à deux électrodes planes, parallèles et portées au même potentiel V_0. Ce sont ces deux cas que l'on envisagera ici.

A. Faisceau cylindrique infini circulant dans une électrode métallique coaxiale.

— I. *Équations du problème.* — Soient I la région intérieure au faisceau, II la région comprise entre le faisceau et le tube.

Dans la région I le potentiel $V(r)$ obéit à l'équation de Poisson

$$\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = 4\pi\rho,$$

$-\rho$ représentant la densité de charge.

On a, en outre,

$$\rho v = I_0,$$

la vitesse v des électrons étant reliée au potentiel V par

$$\frac{1}{2} m v^2 = eV.$$

En éliminant ρ et v entre ces équations, on obtient pour le potentiel V dans la région I l'équation différentielle suivante

$$\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = \frac{4\pi I_0}{\sqrt{\frac{2e}{m}}} V^{-\frac{1}{2}}. \qquad (1)$$

Dans la région II le potentiel obéit à l'équation de Laplace

$$\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = 0. \qquad (2)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$V^{I} = V^{II}, \quad \frac{dV^{I}}{dr} = \frac{dV^{II}}{dr} \quad \text{pour } r = a,$$

$$V^{II} = V_0 \quad \text{pour } r = b.$$

II. *Équations réduites.* — Le potentiel est manifestement minimum sur l'axe, soit V_m la valeur de ce minimum. On pose

$$\frac{V}{V_m} = \Phi, \qquad R = r\left[\frac{4\pi I_0}{\sqrt{\frac{2e}{m}}} V_m^{-\frac{3}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Les équations (1) et (2) deviennent alors

Région I : $$\frac{d^2\Phi}{dR^2} + \frac{1}{R}\frac{d\Phi}{dR} = \Phi^{-\frac{1}{2}}. \qquad (3)$$

Région II : $$\frac{d^2\Phi}{dR^2} + \frac{1}{R}\frac{d\Phi}{dR} = 0. \qquad (4)$$

La fonction Φ doit être égale à 1 pour $R = 0$. D'autre part au passage de la région I à la région II on doit avoir

$$\Phi^{I} = \Phi^{II}, \quad \frac{d\Phi^{I}}{dR} = \frac{d\Phi^{II}}{dR}. \qquad (5)$$

Ces conditions (5) doivent être satisfaites pour $r = a$, c'est-à-dire pour une valeur R_a de R telle que

$$R_a = a\left[\frac{4\pi I_0}{\sqrt{\frac{2e}{m}}} V_m^{-\frac{3}{2}}\right]^{\frac{1}{2}} = K^{\frac{1}{2}}\Phi_b^{\frac{3}{4}}$$

en posant

$$K = \frac{4\pi a^2 I_0 V_0^{-\frac{3}{2}}}{\sqrt{\frac{2e}{m}}} = \frac{4}{\sqrt{\frac{2e}{m}}} i_0 V_0^{-\frac{3}{2}} \quad (i_0, \text{ courant total transporté par le faisceau})$$

et

$$\Phi_b = \frac{V_0}{V_m}.$$

La condition $V = V_0$ pour $r = b$ s'écrit, en posant $k = \frac{b}{a}$,

$$R_b = kK^{\frac{1}{2}}\Phi_b^{\frac{3}{4}}.$$

L'équation (4) s'intègre sans difficulté et donne, compte tenu des conditions (5),

$$\Phi^{II} = R_a\Phi'_a \operatorname{Log}\frac{R}{R_a} + \Phi_a, \qquad (6)$$

Φ'_a représentant la valeur de $\frac{d\Phi^{I}}{dR}$ pour $r = a$.

III. *Étude du cas où le faisceau lèche les parois du tube.* — On a alors $k = 1$ et le problème se limite à l'intégration de l'équation (3). La solution $\Phi^{I}(R)$ de cette équation égale à 1 pour $R = 0$ a la forme indiquée sur la figure 2. Cette courbe, limitée au point $R = R_a$, représente la variation de potentiel avec R. Le point R_a est défini par la condition

$$R = K^{\frac{1}{2}}\Phi^{\frac{3}{4}}, \qquad (7)$$

où K est donné en fonction de i_0 et V_0.

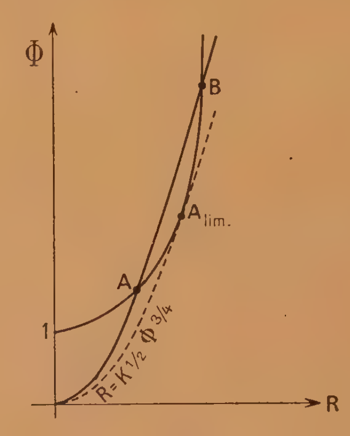


Fig. 2.

La courbe représentant l'équation (7) coupe $\Phi^{I}(R)$ en deux points A et B. De ces deux points, c'est le point A, d'abscisse la plus petite, qui correspond à la solution physique du problème. Il est en effet évident que si, à V_0 constant, on augmente i_0, on doit augmenter le creux de potentiel dans le faisceau, c'est-à-dire Φ_a. Le point A donne bien une variation dans ce sens, le point B donnant une variation de sens contraire. Pour des valeurs de K suffisamment grandes, les deux courbes ne se coupent plus. Il existe donc une valeur limite de K que l'on obtiendra en exprimant que les deux courbes sont tangentes.

Le point de contact $A_{\lim}$ est défini par les conditions

$$R = K^{\frac{1}{2}} \Phi^{\frac{3}{4}},$$

$$1 = \frac{3}{4} K^{\frac{1}{2}} \frac{d\Phi}{dR} \Phi^{-\frac{1}{4}},$$

ou en éliminant K

$$\frac{3}{4} R \frac{d\Phi}{dR} = \Phi, \tag{8}$$

et la valeur $K_{\lim}$ est donnée par

$$K_{\lim} = \frac{R_{\lim}^2}{\Phi_{\lim}^{\frac{3}{2}}}.$$

IV. *Étude du cas général.* — Dans le cas général ($k > 1$), il faut raccorder en chaque point (Φ_a, R_a) de la courbe $\Phi^1(R)$ une courbe donnée par l'équation (6). Cette dernière doit être limitée au point

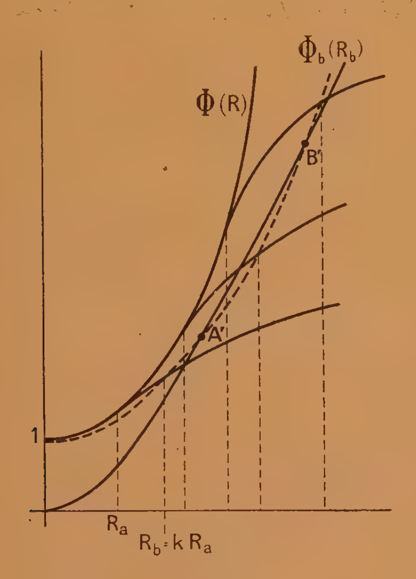


Fig. 3.

(Φ_b, R_b) tel que $R_b = k R_a$ (*fig.* 3), point qui correspond à la paroi du tube, Φ_b représentant le potentiel V_0 de la paroi rapporté au potentiel V_m sur l'axe. On obtient ainsi l'ensemble des courbes représentant les variations radiales du potentiel pour une valeur donnée de k et des valeurs différentes de K. Pour obtenir la solution correspondant à une valeur donnée de K, il suffit de chercher le point A' d'intersection de la courbe $\Phi_b(R_b)$ avec la courbe

$$R_b = k K^{\frac{1}{2}} \Phi_b^{\frac{3}{4}}.$$

Comme précédemment [équation (8)] la valeur limite de K au delà de laquelle il n'y a plus d'intersection correspond au point (Φ_b, R_b) tel que

$$\frac{3}{4} R_b \frac{d\Phi_b}{dR_b} = \Phi_b.$$

D'après (6) on a

$$\Phi_b = R_a \Phi'_a \operatorname{Log} k + \Phi_a$$

et d'après (3)

$$\frac{d}{dR_a}(R_a \Phi'_a) = R_a \Phi_a^{-\frac{1}{2}}.$$

Le point (Φ_b, R_b)$_{\lim}$ correspond donc au point (Φ_a, R_a)$_{\lim}$ défini par

$$\frac{3}{4}\left(R_a^2 \Phi_a^{-\frac{1}{2}} \operatorname{Log} k + R_a \Phi'_a\right) = R_a \Phi'_a \operatorname{Log} k + \Phi_a \tag{9}$$

et l'on a

$$K_{\lim} = \frac{R_{b\,\lim}^2}{k^2 \Phi_{b\,\lim}^{\frac{3}{2}}} = \frac{R_{a\,\lim}^2}{\Phi_{b\,\lim}^{\frac{3}{2}}}.$$

Physiquement, pour des valeurs de K supérieures à $K_{\lim}$, il apparaît dans le tube une cathode virtuelle et une partie des électrons est réfléchie. Le courant qui traverse le tube est alors limité par les phénomènes de charge d'espace à l'intérieur du tube.

V. *Résultats numériques.* — Pour de petites valeurs de R l'intégration de (3) peut être effectuée au moyen d'un développement en série. On obtient ainsi

$$\Phi = 1 + \left(\frac{R}{2}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{R}{2}\right)^4 + \frac{7}{144}\left(\frac{R}{2}\right)^6 - \frac{31}{1152}\left(\frac{R}{2}\right)^8 + \frac{2057}{115200}\left(\frac{R}{2}\right)^{10} + \ldots, \tag{10}$$

série qui permet de calculer Φ, potentiel rapporté à sa valeur sur l'axe, pour des valeurs de R atteignant ou dépassant légèrement l'unité. Pour des valeurs plus grandes de R, l'équation (3) a été intégrée numériquement (1). Le tableau I résume les résultats numériques obtenus. Il suffit évidemment de se limiter dans l'intégration au point limite le plus élevé, c'est-à-dire au point limite correspondant à $k = 1$ et pour lequel $\Phi = \frac{3}{4} R \Phi'$; cette condition est réalisée pour $R = 5{,}12$.

Les figures 4 et 5 représentent la courbe $\Phi^1(R)$ à laquelle on a raccordé pour différentes valeurs de R_a, les courbes données par l'équation (6). On a représenté également sur ces figures les courbes $\Phi_b(R_b)$ correspondant à différentes valeurs de k et sur la figure 4 la courbe $\Phi_{b\,\lim}(R_{b\,\lim})$.

Les figures 6 et 7, représentent $\Phi_b = \frac{V_0}{V_m}$ en fonction de K pour différentes valeurs du rapport k des diamètres du tube et du faisceau. On a également reporté sur ces figures les courbes correspondant à des valeurs fixes de R_a.

(1) L'intégration a été effectuée par R. Orry suivant le procédé indiqué dans *Numerisches Rechnen* de C. Runge et H. König (Springer, Berlin, 1924, p. 311).

K est donné par l'expression

$$K = \frac{4}{\sqrt{\frac{2e}{m}}} i_0 V_0^{-\frac{3}{2}}$$

ou, numériquement,

$$K = 1{,}92 \quad i_0 V_0^{-\frac{3}{2}},$$

où i_0 est exprimé en ampères et V_0 en kilovolts.

TABLEAU I.

R.	Φ.	Φ'.	R.	Φ.	Φ'.
0	1	0	2	1,906	0,836
0,2	1,0100	0,0998	2,2	2,079	0,895
0,4	1,0398	0,1980	2,4	2,263	0,950
0,6	1,0890	0,2936	2,6	2,459	1,004
0,8	1,1572	0,3856	3	2,879	1,098
1	1,2428	0,4726	3,4	3,336	1.182
1,2	1,3457	0,556	3,8	3,823	1,260
1,4	1,4645	0,633	4,2	4,342	1,325
1,6	1,5980	0,705	4,6	4,885	1,390
1,8	1,745	0,774	5	5,453	1,448
			5,4	6,043	1,505

On a, par exemple, pour $V_0 = 4000$ V, $i_0 = 2$ A, $K = 0{,}48$.

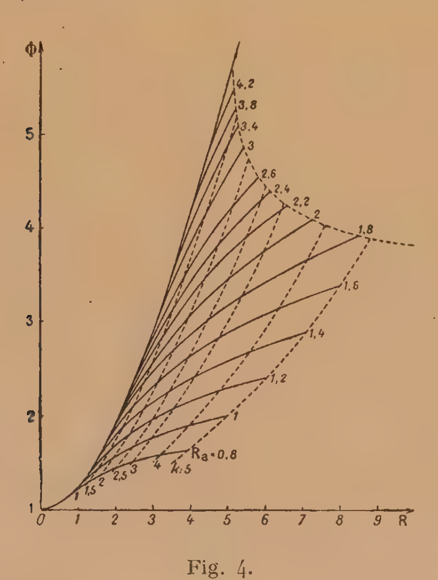


Fig. 4.

Les figures 4 et 6 donnent alors $\Phi_b = 1{,}52$, $\Phi_a = 1{,}22$, c'est-à-dire pour le potentiel sur l'axe : $V_m = \frac{V_0}{\Phi_b} = 2\,620$ V et pour le potentiel à la périphérie du faisceau : $V_m \Phi_a = 3\,200$ V.

V. *Formules approchées valables lorsque K est petit.* — En utilisant le développement en série (10)

$$\Phi^{\mathrm{I}} = 1 + \left(\frac{R}{2}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{R}{2}\right)^4 + \ldots,$$

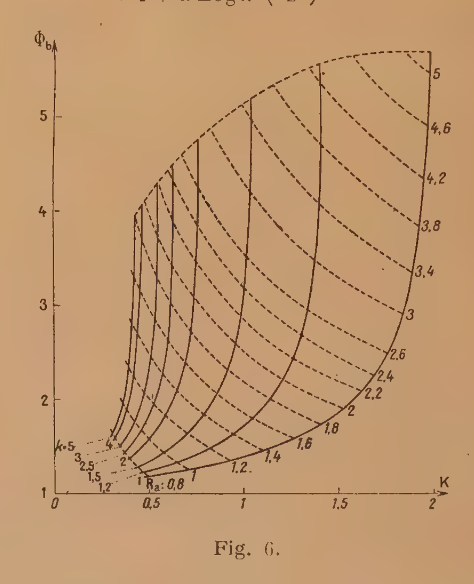


Fig. 5.

on obtient pour le rapport du potentiel V_0 de l'électrode au potentiel V_m sur l'axe

$$\Phi_b = 1 + (1 + 2\,\mathrm{Log}\,k)\left(\frac{R_a}{2}\right)^2 - \frac{1}{8}(1 + 4\,\mathrm{Log}\,k)\left(\frac{R_a}{2}\right)^4 + \ldots.$$

Si

$$\frac{1}{8}\,\frac{1 + 4\,\mathrm{Log}\,k}{1 + 2\,\mathrm{Log}\,k}\left(\frac{R_a}{2}\right)^2 \ll 1, \tag{11}$$

Fig. 6.

on peut limiter le développement et écrire

$$\Phi^{\mathrm{I}} = 1 + \left(\frac{R}{2}\right)^2,$$

$$\Phi^{\mathrm{II}} = 1 + \left(1 + 2\,\mathrm{Log}\frac{R}{R_a}\right)\left(\frac{R_a}{2}\right)^2,$$

$$K = \frac{R_a^2}{\left[1 + \left(\frac{R_a}{2}\right)^2 (1 + 2\,\mathrm{Log}\,k)\right]^{\frac{3}{2}}}.$$

La condition limite (9) donne

$$R^2_{a\,\mathrm{lim}} = \frac{4}{\mathrm{Log}\,k + \frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad \Phi_{b\,\mathrm{lim}} = 3.$$

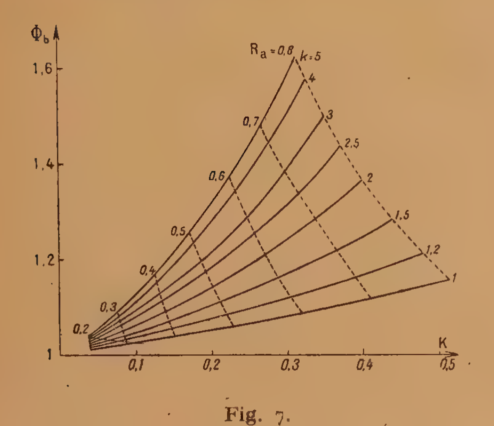


Fig. 7.

Cette dernière égalité fournit l'asymptote de la courbe $\Phi_{b\,\mathrm{lim}}(R_{b\,\mathrm{lim}})$. L'examen de cette courbe représentée sur la figure 4 et la condition (11) montrent que ces dernières formules ne peuvent être utilisées que pour des valeurs très grandes de k, valeurs pour lesquelles, en général, l'influence des bouts ne sera pas négligeable. A ces valeurs de $R^2_{a\,\mathrm{lim}}$ et $\Phi_{b\,\mathrm{lim}}$ correspond pour K_{lim} l'expression (²)

$$K_{\mathrm{lim}} = \frac{4}{\mathrm{Log}\,k + \frac{1}{2}} \, \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}},$$

expression qui ne dépend que du rapport k des diamètres du tube métallique et du faisceau. Cette valeur limite de K impose au courant i_0 transporté par le faisceau la valeur limite

$$i_{0\,\mathrm{lim}} = \frac{0{,}8}{1 + 2\,\mathrm{Log}\,k} V_0^{\frac{3}{2}} \qquad (i_0, \text{ en A}; \; V_0, \text{ en kV}).$$

Pratiquement donc, les formules approchées représentant la distribution de potentiel ne seront utilisables que si l'on est loin des conditions limites; supposant qu'il en est ainsi, on pourra écrire

$$\Phi^{\mathrm{I}} = 1 + \frac{K}{4}\left(\frac{r}{a}\right)^2, \qquad \Phi^{\mathrm{II}} = 1 + \left(1 + 2\,\mathrm{Log}\,\frac{r}{a}\right)\frac{K}{4},$$

et l'erreur relative sur le creux de potentiel ainsi calculé sera au maximum de l'ordre de grandeur de K, si k ne dépasse pas notablement 3.

Si l'on prend par exemple $V_0 = 5$ kV, $K = 0{,}1$, les formules précédentes donneront le creux de potentiel, à mieux que 10 pour 100 près, pour un courant $i_0 = 0{,}57$ A.

(²) L'étude sommaire parue en annexe II dans l'Article cité au début de la présente étude [1], s'était limitée à ce cas. Par suite d'erreurs matérielles, les formules données à la fin de cette étude sommaire sont inexactes et doivent être rectifiées conformément aux résultats ci-dessus.

B. Étude du potentiel dans un faisceau cylindrique circulant entre deux grilles planes. — I. *Hypothèses.* — On se propose d'étudier le dispositif suivant. Entre deux grilles idéales planes

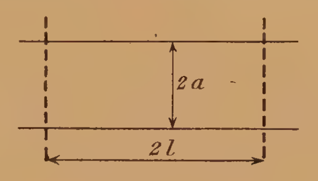


Fig. 8.

et parallèles à la distance $2\,l$, portées au potentiel V_0 par rapport à la source d'électrons, circule un faisceau cylindrique de rayon a, que l'on suppose convenablement focalisé. A l'entrée, densité constante — ρ_0 et vitesse constante v_0 correspondant au potentiel V_0. Le problème se ramène alors à l'intégration d'une équation de la forme

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial Z^2} + \frac{1}{R}\frac{\partial\Phi}{\partial R} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial R^2} = \Phi^{-\frac{1}{2}} \qquad (0 < R < A),$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial Z^2} + \frac{1}{R}\frac{\partial\Phi}{\partial R} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial R^2} = 0 \qquad (R > A),$$

les deux solutions, ainsi que leurs dérivées premières étant raccordées pour $R = A$ et satisfaisant en outre aux conditions $\Phi = \mathrm{Cte}$ pour $Z = \pm L$.

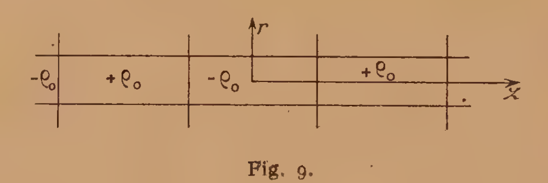


Fig. 9.

Lorsque la densité ρ_0 est assez petite, le creux de potentiel dû aux effets de la charge d'espace est assez faible pour qu'on puisse remplacer, dans le second membre de l'équation, $\Phi^{-\frac{1}{2}}$ par une constante, ce qui revient à calculer la distribution de potentiel d'un cylindre uniformément chargé et limité par deux plans équipotentiels. On sait qu'on peut remplacer ces plans équipotentiels par la distribution de charge des images électriques. Nous aurons donc à chercher la distribution de potentiel du dispositif représenté sur la figure 9.

II. *Formule donnant la distribution de potentiel.* — On sait que le potentiel produit par un disque de densité uniforme et égale à l'unité en un point M à la distance r de l'axe et la distance x du disque (*fig.* 1)

est donné par la formule [1] (3)

$$V = 2\pi a \int_0^\infty e^{-\frac{x}{a}t} \frac{J_0\left(\frac{r}{a}t\right) J_1(t)}{t}\, dt.$$

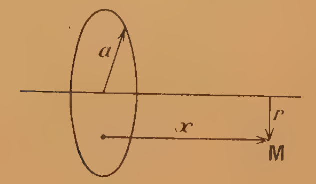


Fig. 10.

On en déduit sans difficulté pour la distribution de potentiel cherchée la formule suivante

$$V = V_0 \left[1 - \frac{4\pi\rho_0 a^2}{V_0} \times \int_0^\infty \left(1 - \frac{\mathrm{Ch}\, Z t}{\mathrm{Ch}\, L t}\right) \frac{J_0(Rt) J_1(t)}{t^2}\, dt \right] \text{(4)}, \quad (12)$$

où l'on a posé

$$\frac{r}{a} = R, \qquad \frac{z}{a} = Z, \qquad \frac{l}{a} = L.$$

Le facteur de l'intégrale vaut

$$\frac{4\pi\rho_0 a^2}{V_0} = \frac{4 i_0 V_0^{-\frac{3}{2}}}{\sqrt{\frac{2e}{m}}}.$$

Il est identique au facteur K de l'étude précédente et vaut numériquement

$$K = 1,92\, i_0 V_0^{-\frac{3}{2}} \qquad (i_0, \text{ en A}; V_0, \text{ en kV}).$$

III. *Valeurs numériques de l'intégrale*

$$\mathcal{J}(Z, R) = \int_0^\infty \left(1 - \frac{\mathrm{Ch}\, Z t}{\mathrm{Ch}\, L t}\right) \frac{J_0(Rt) J_1(t)}{t^2}\, dt.$$

(3) Signalons à ce propos une confusion de symboles dans cet article. La fonction calculée dans l'annexe III à partir de l'expression de V utilisée ici, représente le champ d'un disque de densité superficielle unité, alors que dans le texte de l'article la même notation représente la même quantité divisée par 2π. L'expression de a_m donnée à la fin de cette annexe doit être divisée par 2π.

(4) Dans un article récemment paru dans ces colonnes [2], Goudet et Gratzmuller calculent sur les mêmes bases la divergence, supposée petite, du faisceau électronique considéré ici. L'équation (12) permet de calculer d'une façon simple le champ électrique agissant sur un électron périphérique et sa trajectoire. On obtient ainsi pour l'augmentation relative du diamètre du faisceau au niveau de la deuxième électrode

$$\xi = K L^2 \int_0^\infty \left(1 - \frac{\mathrm{Th}\, L t}{L t}\right) \frac{J_1^2(t)}{t}\, dt.$$

On a calculé pour différentes valeurs de L

$$\mathcal{J}(0, 0), \quad \mathcal{J}(0, 1), \quad \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial Z}(L, 0), \quad \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial Z}(L, 1)$$

qui déterminent convenablement $\mathcal{J}$ dans tout le domaine du faisceau. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau II.

L.	$\mathcal{J}(0, 0)$.	$\mathcal{J}(0, 1)$.	$\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial Z}(L, 0)$.	$\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial Z}(L, 1)$.
L petit	$L^2/2$	$L^2/4$	L	$L/2$
0,5	0,110	0,058	0,480	0,242
1	0,320	0.193	0.754	0,392
2	0,553	0,373	0,828	0,470
4	0,893	0,669	0,913	0,550
10	1,343	1,099	0,964	0,601
20	1,690	1,441	0,982	0,619
∞	-	-	1	0,636

IV. *Limite supérieure du creux de potentiel.* — Le calcul précédent attribuant en tout point à la densité ρ une valeur fixe ρ_0 inférieure à sa valeur réelle, minimise les effets de la charge d'espace et fait apparaître un creux de potentiel trop faible. On peut obtenir une limite supérieure du creux de potentiel en attribuant à la densité une valeur constante ρ_m supérieure en tout point à la densité réelle ρ. On obtiendra ce résultat en attribuant à ρ_m la valeur correspondant au minimum de potentiel V_m.

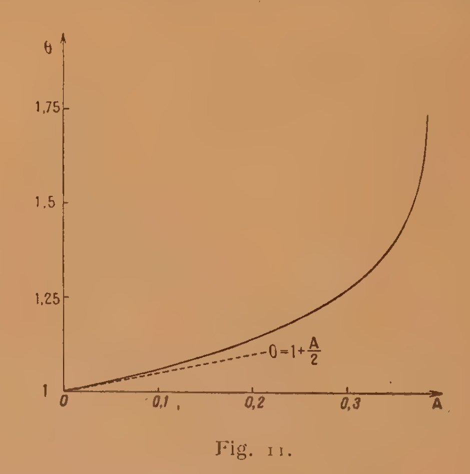


Fig. 11.

Ceci conduira à la répartition de potentiel

$$V = V_0 \left[1 - K \frac{\rho_m}{\rho_0} \mathcal{J}(Z, R) \right].$$

Le potentiel minimum V_m correspond à $Z = 0$,

$R = 0$

$$V_m = V_0\left[1 - K\frac{\rho_m}{\rho_0}\mathcal{J}(0,0)\right],$$

ce qui détermine $\theta = \frac{\rho_m}{\rho_0}$ par l'équation

$$\frac{1}{\theta^2} = 1 - K\mathcal{J}(0,0)\theta.$$

La figure 11 représente θ en fonction de $A = K\mathcal{J}(0,0)$. Pour de petites valeurs de A, on a $\theta = 1 + \frac{A}{2}$. La courbe est limitée au point :

$$\theta = \sqrt{3}, \quad A = \frac{2}{3\sqrt{3}} = 0{,}385,$$

qui donne la valeur de K_{lim}.

En résumé, on peut dire que la répartition de potentiel dans le cas envisagé peut être représentée par la formule

$$V = V_0[1 - \psi K\mathcal{J}(Z, R)],$$

ψ étant, pour une valeur donnée de L, une fonction de Z et R comprise entre 1 et θ. L'écart entre ces deux limites, évidemment faible lorsque A est petit, devient notable lorsqu'on s'approche des conditions limites. Ainsi, on a

$$\frac{0{,}385}{\mathcal{J}(0,0)} < K_{\text{lim}} < \frac{1}{\mathcal{J}(0,0)}.$$

C. **Résumé des résultats obtenus.** — *a. Faisceau cylindrique indéfini circulant dans une électrode coaxiale.* — La répartition de potentiel est caractérisée par les deux nombres

$$K = 1{,}92\, i_0 V_0^{-\frac{3}{2}} \qquad (i_0, \text{ en A}; V_0, \text{ en kV})$$

et k, rapport du diamètre de l'électrode à celui du faisceau.

Les figures 6 et 7 donnent en fonction de K et k le rapport Φ_b du potentiel V_0 de l'électrode au potentiel minimum V_m sur l'axe du faisceau. Les figures 4 et 5 donnent la répartition du potentiel entre V_0 et V_m.

Lorsque les effets de charge d'espace sont peu importants, on peut utiliser les formules suivantes

$$\Phi_b = 1 + \frac{K}{4}(1 + 2\,\text{Log}\,k), \qquad \Phi^{\text{I}} = 1 + \frac{K}{4}\left(\frac{r}{a}\right)^2,$$

Φ^{I} représentant la répartition de potentiel dans le faisceau, rapportée au potentiel minimum V_m. A chaque valeur du rapport k des diamètres est liée une valeur limite de K, au delà de laquelle il apparaît dans le faisceau des électrons réfléchis. Les courbes $\Phi_b(K)$ (*fig.* 6) présentent en ce point limite une tangente verticale, la répartition de potentiel dans le faisceau sera donc instable au voisinage du point limite, et l'on devra pratiquement se limiter pour cette raison à des valeurs nettement inférieures. Le point limite correspond d'ailleurs à des valeurs élevées du courant i_0. On a, par exemple, pour $k = 2$ $K_{\text{lim}} = 4{,}7$. Pour $V_0 = 5$ kV, ceci correspond à $i_0 = 27$ A ([5]).

b. Faisceau cylindrique circulant entre deux électrodes planes. — La répartition de potentiel est représentée par

$$V = V_0[1 - K\psi(Z, R)\mathcal{J}(Z, R)].$$

Le Tableau II donne les valeurs de $\mathcal{J}(Z, R)$ pour différentes valeurs du rapport L de la longueur du faisceau à son diamètre. La fonction $\psi(Z, R)$ est comprise entre 1 et θ. La fonction θ qui dépend du produit $A = K\mathcal{J}(0,0)$ est représentée sur la figure 11.

De façon analogue à ce qu'on a vu dans le cas précédent, la répartition de potentiel dépend seulement de K et L. Ce résultat peut d'ailleurs être déduit de façon tout à fait générale de considérations de similitude.

Dans l'application pratique des conclusions de cette étude à un tube limité par deux grilles planes, la comparaison des résultats obtenus dans les deux cas limites étudiés permettra de déterminer une limite supérieure au creux de potentiel provoqué dans le faisceau par les effet de la charge d'espace.

([5]) Dans K figure le courant total i_0 transporté par le faisceau. Ce résultat laisse supposer que l'on peut diminuer arbitrairement les diamètres du faisceau et de l'électrode, sans modifier le courant total i_0. Sans considérer le dispositif antérieur à la première grille, on peut observer que la focalisation du faisceau, supposée parfaite, devient de plus en plus difficile à mesure qu'on augmente la densité du courant. Dans la focalisation par champ magnétique envisagée, le champ magnétique nécessaire pour fixer une limite donnée à la divergence du faisceau est proportionnel à la densité du courant.

Manuscrit reçu le 15 octobre 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] R. Warnecke, J. Bernier et P. Guénard, *Journal de Physique*, mai-juin 1943.

[2] G. Goudet et A. M. Gratzmuller, *Journal de Physique*, juillet 1944.

SUR LA VARIATION THERMIQUE DU CYCLE D'HYSTÉRÈSE DE QUELQUES FERROMAGNÉTIQUES

II. Aimantation rémanente, champ coercitif et champ structural du cobalt [1].

Par R. FORRER, R. BAFFIE et P. FOURNIER.

Sommaire. — Dans le cobalt, à l'état hexagonal jusqu'à 460° environ, les propriétés du cycle d'hystérèse dépendent d'une part du traitement thermique et mécanique préliminaire et surtout de l'anisotropie qui est positive jusqu'à 250° environ et devient négative au-dessus de cette température. On a étudié surtout l'aimantation rémanente, le champ coercitif et le champ démagnétisant structural. L'aimantation rémanente, faible en général, montre un maximum aigu dans la région de la moindre anisotropie. Le champ coercitif ainsi que le champ démagnétisant structural diminuent fortement dans la région où le coefficient d'anisotropie est positif ($t < 250°$). Mais ils sont pratiquement constants à plus haute température où ce coefficient est négatif. Certaines observations suggèrent l'hypothèse que dans la première région le champ coercitif se compose de deux parties, l'une constante, l'autre variable avec le champ structural. En ce qui concerne les résultats, on trouvera dans le résumé encore certains détails.

1. Sur le champ structural. — On remarquera plus loin que, à basses températures, les cycles du cobalt sont *inclinés.*

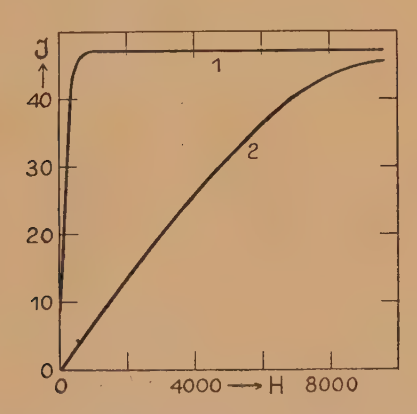


Fig. 1. — Courbe d'aimantation dans les directions de facile et de difficile aimantation dans la pyrrhotine.

Cette inclinaison des cycles peut avoir plusieurs causes. Dans un fil de nickel par exemple, les cycles sont d'autant plus inclinés que la tension à laquelle on soumet le nickel est plus forte. Dans une substance à cristallisation confuse subsistent, même à l'état recuit, des tensions intérieures.

Une très faible inclinaison du cycle a été constatée dans le fer et le nickel [2]. On peut exprimer cette inclinaison par la notion d'un champ démagnétisant, analogue au champ démagnétisant de forme. Dans le fer et le nickel, ce champ démagnétisant est pour l'aimantation rémanente une fraction seulement du champ coercitif. Il est probablement en rapport avec le mécanisme de renversement dans ce champ coercitif.

Une inclinaison très importante se trouve dans la pyrrhotine [3]. Ce cristal possède dans le plan magnétique une direction de facile aimantation et perpendiculairement à celle-ci une direction de difficile aimantation. Dans la première, l'aimantation atteint la saturation dans un champ très faible, dans la seconde, par contre, un champ fort (7250 œ) y est nécessaire (*fig.* 1, courbes **1** et 2).

La substance se comporte comme s'il y avait suivant la direction de difficile aimantation un champ démagnétisant. Puisque celui-ci dépend de la structure cristalline, P. Weiss l'a appelé *champ démagnétisant structural* H_s, en analogie avec le champ démagnétisant de forme H_f. Pour une intensité d'aimantation J donnée, nous aurons donc pour un échantillon de longueur finie un champ démagnétisant global H_d qui se compose du champ démagnétisant de forme H_f et du champ démagnétisant structural H_s. Donc : $H_d = H_f + H_s$. On caractérise le champ démagnétisant par son coefficient angulaire $H_d = NJ$; on a corrélativement $H_f = N_f.J$ et $H_s = N_s.J$. On aura donc aussi : $N = N_f + N_s$. Le coefficient du champ démagnétisant global N est la somme des coefficients de forme N_f et structural N_s.

La forme ne variant pas avec la température, il est évident que le coefficient démagnétisant de forme N_f est indépendant de la température. Le coefficient structural N_s par contre peut au contraire varier avec la température. On peut, le cas échéant, utiliser cette propriété pour séparer ces deux coefficients. D'après P. Weiss, le coefficient du champ démagnétisant structural N_s de la pyrrhotine est

d'ailleurs indépendant de la température; il est de l'ordre de 80 pour une pyrrhotine de forte aimantation.

2. Les états du cobalt. — On sait que le cobalt cristallise sous deux formes différentes. A basse température ($t < 460^\circ$C), il est stable avec le réseau hexagonal (ε), à hautes températures ($> 500^\circ$) avec le réseau du cube à faces centrées (γ). La transformation $\varepsilon - \gamma$ est irréversible et les impuretés abaissent généralement la température de transformation. Le point de Curie du cobalt est situé à 1130° C environ.

A l'état hexagonal (ε) il faut encore distinguer deux régions : à basses températures ($t < 260^\circ$, région ε_1) l'axe hexagonal [0001] est un axe de facile aimantation [4] et l'aimantation est d'autant plus difficile à dévier de cet axe que la température est plus basse (*fig.* 2 et 3). Le cobalt est donc magnétiquement fortement anisotrope; mais cette anisotropie s'atténue vers 260° C. A plus haute température ($> 260^\circ$, région ε_2) le plan perpendiculaire à l'axe hexagonal est un plan de facile aimantation et la rotation dans ce plan devient aussi facile. Cette anisotropie magnétique augmente fortement à partir de 260° C. Dans la région de 260° (ce n'est pas un point bien déterminé) le cobalt devient donc à peu près isotrope magnétiquement.

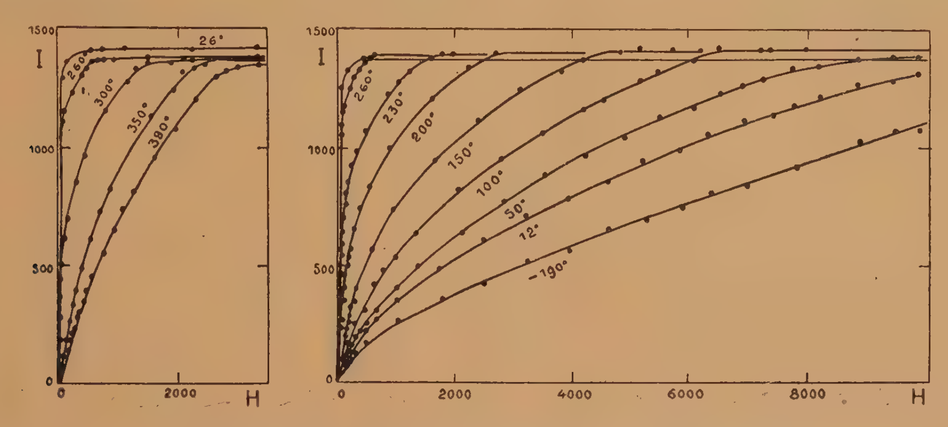


Fig. 2 et 3. — Anisotropie magnétique d'un cristal de cobalt. Aimantations parallèle et perpendiculaire à l'axe du cristal.

Il nous a semblé intéressant de faire l'étude thermique du cycle d'hystérèse du cobalt hexagonal polycristallin.

3. L'échantillon de cobalt. — L'étude a été faite avec l'installation magnétométrique déjà décrite ailleurs [1]. Le cobalt étudié est un cobalt électrolytique (marque S.G.M.H.) de grande pureté. L'échantillon ($50 \times 1{,}7 \times 3{,}7$ mm) a été taillé dans la plaque. Dans ce premier état qui ne peut pas être considéré comme état normal, il n'a été pris qu'une seule courbe de variation thermique du champ coercitif jusqu'à 560° C. Après refroidissement (IIe état) les courbes suivantes ont été prises.

4. Variation thermique de l'aimantation rémanente. — La forme du cycle ne présentant aucune particularité, nous étudierons immédiatement la variation thermique de quelques caractéristiques particulières du cycle.

Par suite de la situation élevée du point de Curie, la diminution de l'aimantation spécifique σ avec la température est très faible (environ 2 pour 100 dans la région ε_1, entre 20° et 260°, et de nouveau de 2 pour 100 dans la région ε_2, entre 260° et 450°) et l'augmentation de l'aimantation à l'état cubique (de 500° à 600°) vis-à-vis de celle de l'état hexagonal (6 pour 100 environ) compense à peu près la perte par la variation thermique. En somme, le moment magnétique du cobalt reste pratiquement constant dans l'intervalle des températures étudiées (0 à 600° C). Les variations notables des différentes grandeurs, observées dans cette étude pour chaque état de recuit, proviennent donc toutes de la variation de l'état magnétocristallin et pas d'une variation thermique de σ.

Quand il existe un champ démagnétisant structural, il est difficile de décider quelle est la bonne définition de l'aimantation rémanente σ_R, l'intersection de la courbe d'hystérèse avec la droite du champ démagnétisant de forme ou avec celle du champ démagnétisant structural. Dans la première définition on considère l'inclinaison du cycle comme partie intégrante du mécanisme d'aimantation, dans la seconde on considère le champ démagnétisant structural comme véritable donnée physique. Quoi qu'il en soit, nous donnons dans cette étude comme aimantation rémanente celle qui ne tient compte que du champ démagnétisant de forme. N_s étant petit, les deux aimantations rémanentes sont d'ailleurs peu différentes.

L'aimantation spécifique rémanente σ_R (*fig.* 4) est faible à la température ordinaire, augmente dans la région ε_1, présente un maximum aigu à 230° environ et décroît dans la région ε_2, pour atteindre à 400° une valeur comparable à celle de la température ordinaire. Le maximum dans la région de la plus faible anistropie magnétique est facile à comprendre. En revenant de la saturation, l'aimantation spontanée peut tourner et se loger sur un des nombreux axes d'également facile aimantation, soit [0001] ou [1010] qui se trouvent au voisinage de la direction du champ employé précédemment. Inversement l'aimantation rémanente est d'autant plus faible dans les deux régions ε_1 et ε_2 que l'anisotropie augmente. Au retour, après les deux transformations $\varepsilon \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \varepsilon$ on retrouve le maximum σ_R un peu atténué, mais à la même température.

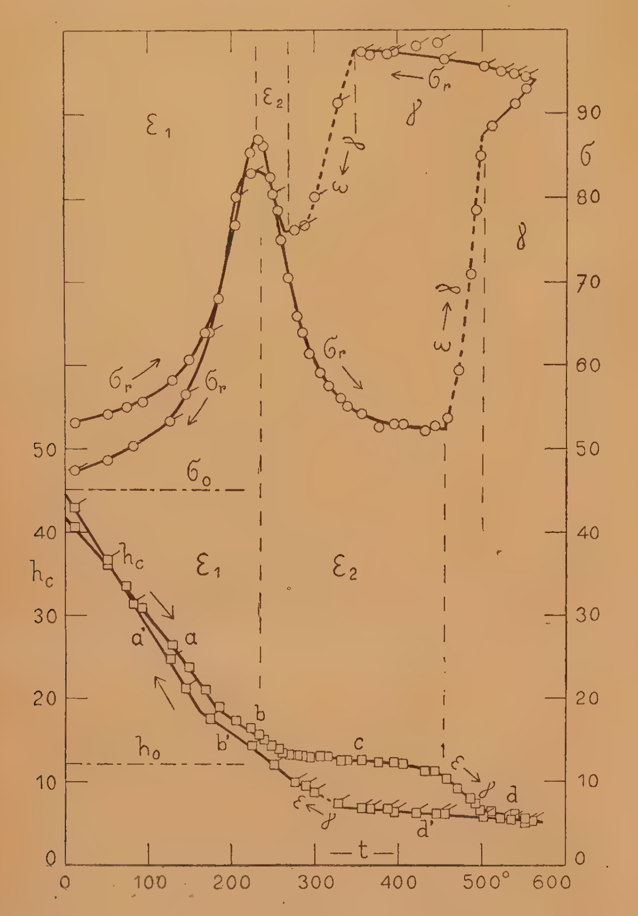


Fig. 4. — Variation thermique de l'aimantation rémanente et du champ coercitif du cobalt polycristallin (IIe état).

Des courbes de variation thermique de l'aimantation prises dans différents champs (jusqu'à 900 œ) montrent que ce maximum reste à la même température, il devient plus plat pour les champs plus forts. En généralisant, on peut dire : ce maximum dans la variation thermique de l'aimantation dans des champs pas trop intenses indique la température où le coefficient d'anisotropie passe par zéro. On peut ainsi déterminer ce point dans les alliages Co-Ni et Co-Fe d'après les graphiques contenant la variation thermique de l'aimantation de ces alliages [5]. Ces points sont portés dans les figures 5 et 6 qui contiennent aussi les températures de transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \varepsilon$. On y voit qu'une addition de nickel augmente la température de l'isotropie magnétique (12° pour 1 pour 100 de Ni) et élargit ainsi le domaine thermique de l'état ε_1, tandis que l'addition de fer diminue cette température bien plus fortement d'ailleurs (60° pour 1 pour 100 de Fe).

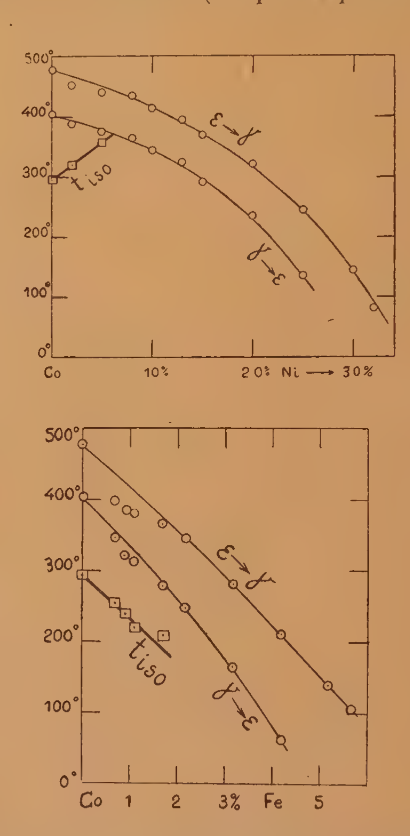


Fig. 5 et 6. — Augmentation et diminution de la température du point d'isotropie magnétique dans les alliages Co—Ni et Co—Fe.

5. **Les transformations.** — La transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma$ se traduit par une augmentation notable de l'aimantation rémanente (*fig.* 4). Avec $\sigma_R = \sim 95$ et $\sigma_\infty = \sim 160$, le rapport $\frac{\sigma_R}{\sigma_\infty} = 0{,}6$ atteint à peu près celui qu'on trouve dans les autres ferromagnétiques cubiques (fer, nickel et leurs alliages). Commencement (à 456°) et fin (à 498°) de transformation sont très marqués. La petite augmentation de σ_R à $t < 498°$ peut être attribuée à une

recristallisation à l'état cubique. Au retour l'aimantation rémanente σ_R reste pratiquement constante à l'état γ; la transformation ($\gamma \rightarrow \varepsilon$) se fait à plus basse température (de 340 à 280° environ). Le fait que la fin de la transformation se traduit par un coude net dans la courbe de l'aimantation rémanente indique très probablement que la transformation est complète. Sur les courbes du champ coercitif h_c, les transformations se font respectivement remarquer par une diminution et une augmentation de h_c correspondant exactement aux mêmes intervalles de température.

6. **Les courbes du champ coercitif.** — Comme le champ coercitif est probablement d'autant plus grand que l'énergie de paroi est plus grande et que d'autre part cette énergie est généralement proportionnelle à la racine carrée de la constante d'anisotropie [6], on s'attend à trouver un minimum du champ coercitif dans la région de 230°, là où le cobalt hexagonal est le moins anisotrope et où nous avions trouvé un maximum de l'aimantation rémanente. Mais il n'en est pas ainsi. La courbe des h_c se compose de 3 tronçons (*a*, *b* et *c* dans la *fig.* 4) à l'état hexagonal. Le premier tronçon *a*, avec une baisse très rapide, est typique pour la région ε_1 où l'axe hexagonal est l'axe de facile aimantation.

Cette courbe *a* s'extrapole vers 270° environ. Cette variation thermique indique que le champ coercitif est d'autant plus grand que la rotation de l'aimantation à partir de l'axe hexagonal vers le plan hexagonal est difficile. Le tronçon *c* avec une très faible baisse des h_c est situé dans la région ε_2 où l'aimantation est logée dans le plan perpendiculaire à l'axe hexagonal et où la rotation dans ce plan est relativement facile. La faible valeur de h_c et sa faible variation thermique proviennent probablement de ce que le renversement de l'aimantation est lié finalement à la rotation facile dans le plan hexagonal, la rotation difficile entre l'axe et le plan avec sa forte variation thermique n'intervient pas.

Entre les tronçons *a* et *c* nous trouvons encore un tronçon *b* (*b'* sur la courbe de retour) entre 180° et 265° environ. Il est donc situé dans la région de faible anisotropie magnétique, mais aucune interprétation ne peut être donnée.

A l'état cubique (tronçon *d* à l'aller et *d'* plus étendu au retour), h_c est faible, de l'ordre de 6 œ, grandeur normale pour cet état de grande symétrie. Sa variation thermique aussi est faible : la courbe pourrait être extrapolée vers le point de Curie, elle appartiendrait donc au type A (*voir* sous [1]).

Le rapport des champs coercitifs à l'état ε_2 et à l'état γ des deux côtés de la transformation est de deux. Ce rapport deux se conserve même si par un recuit à haute température les champs coercitifs sont diminués d'une manière générale.

Au retour nous ne trouvons à l'état hexagonal que les tronçons *b'* et *a'* qui confirment l'allure des tronçons *b* et *a* à l'aller.

Il faut encore signaler un fait assez singulier. Dans la région ε_1 les branches descendantes des courbes d'hystérèse se croisent toutes dans un même point X qui peut être caractérisé par ses coordonnées σ_0 et h_0. Ces deux valeurs sont donc caractéristiques pour *toute* la région ε_1, indépendantes de la température. σ_0 serait la limite de l'abaissement de σ_R quand la température diminue; par contre le champ coercitif h_0 tendrait vers une limite inférieure h_0 quand la température augmente.

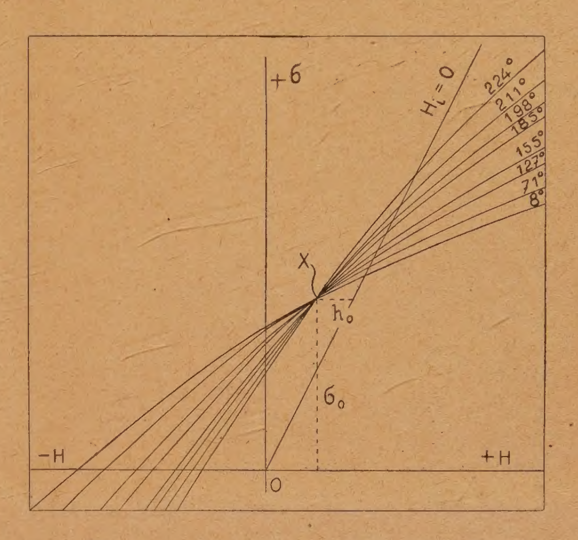


Fig. 7. — Croisement dans le point X des branches descendantes du cobalt dans la région ε_1.

Le champ coercitif, très variable dans la région ε_1, se composerait donc de deux grandeurs, l'une constante h_0, et l'autre variable avec la température ($h_c - h_0$). Cette manière de voir est confirmée par le fait que le champ coercitif de base h_0 caractéristique de la région ε_1 (12,1 œ dans cet état du cobalt) a la même valeur que le champ coercitif dans la région ε_2 où il est pratiquement constant (11,7 à 13 œ). σ_0 et h_0 sont d'ailleurs variables suivant l'état de recuit de l'échantillon de cobalt. Mais il est remarquable que dans chaque état, h_0 est égal au champ coercitif dans la région ε_2 (*voir* le tableau p. 16). Nous reviendrons sur la décomposition du champ coercitif dans la région ε_1 à l'occasion de l'étude du champ démagnétisant structural.

7. **Variation thermique du champ démagnétisant structural.** — Les cycles du cobalt sont faiblement inclinés à basse température. Pour pouvoir exprimer cette inclinaison et sa variation thermique, nous avons pensé à nous adresser à la tangente initiale de la courbe anhystérétique qui pour des ellipsoïdes relativement courts donne

expérimentalement le champ démagnétisant de forme dans des substances isotropes [7]. Dans le cas où au champ démagnétisant de forme H_f est superposé un champ démagnétisant structural H_s, l'inclinaison à la tangente initiale de la courbe anhystérétique ne nous fournira que le coefficient global du champ démagnétisant $N = N_f + N_s$. Mais nous verrons que par suite de la forte variation

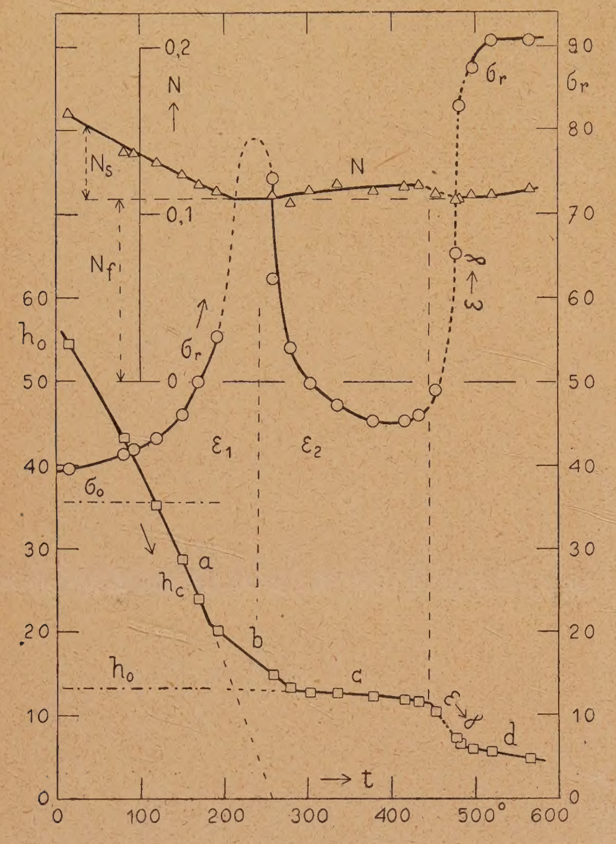


Fig. 8. — Variation thermique de σ_R, h_c et N. (III[e] état).

thermique de N_s et de la constance thermique du coefficient de forme N_f, nous pouvons séparer ces deux coefficients dans le cobalt. Pour obtenir la variation thermique du coefficient N, nous avons effectué une nouvelle série de cycles, après avoir recuit l'échantillon étudié auparavant deux jours à 700° avec passage lent dans la région de transformation $\gamma \rightarrow \varepsilon$ à 300° (III[e] état). Cette série donne la même allure pour l'aimantation rémanente σ_R et pour le champ coercitif que dans l'état II (*fig.* 8). Le facteur N du champ démagnétisant global montre dans la région ε_1 une forte diminution là où l'aimantation rémanente possède son maximum, c'est-à-dire dans la région de la plus faible anisotropie magnétique. Dans la région ε_2 il y a une très faible augmentation de N, et à l'état cubique γ le coefficient N tombe assez exactement à la valeur minimum que nous avions trouvée entre les régions ε_1 et ε_2. Il est donc très probable que cette valeur minimum corresponde exclusivement au facteur du champ démagnétisant de forme ($N_f = 0{,}109$). Cette hypothèse s'est confirmée par le fait que nous retrouverons cette même valeur minimum dans un état IV (*voir* plus loin) où N est pourtant plus grand en général. Nous considérons donc l'excès de N sur le facteur N_f de forme comme champ démagnétisant structural N_s et nous constatons que N_s, notable à basses températures, diminue rapidement vers zéro dans la région ε_1 et prend une valeur très faible dans la région ε_2. Il n'est donc notable que dans la région ε_1 où l'anisotropie est positive, c'est-à-dire où l'axe du cristal a un axe de facile aimantation.

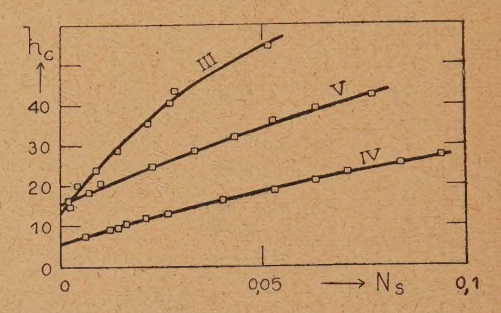


Fig. 9. — Champ coercitif en fonction de N_s dans la région ε_1.

N_s et h_c diminuent donc tous les deux dans la région ε_1. Il est donc naturel de mettre ces deux phénomènes en corrélation. Mais on constate alors qu'à la température (210° environ) où N_s devient zéro par extrapolation, la courbe extrapolée des champs coercitifs h_c passe par une valeur positive finie (12 œ environ) qui est très voisine, d'une part, de h_0 de la région ε_1 et, d'autre part, des h_c de la région ε_2. Le champ démagnétisant structural est donc en relation directe avec l'*excès* ($h_c - h_0$) du champ coercitif sur le champ coercitif de base h_0. Ceci confirme l'hypothèse que le champ coercitif dans la région ε_1 du cobalt se compose de deux parties additives, l'une étant constante et égale à h_0 qu'on détermine dans la région ε_1 par le point X des intersections des courbes d'hystérèse, et qu'on retrouve également dans la région ε_2, l'autre étant variable avec le coefficient du champ démagnétisant structural N_s. La figure 9 donne le champ coercitif en fonction de N_s.

Le champ démagnétisant structural n'est donc notable que dans la région ε_1; il est presque négligeable dans la région ε_2. On peut admettre que cela tient à ce que dans la région ε_1 la rotation du vecteur aimantation est difficile, tandis que dans la région ε_2, la rotation est facile dans le plan perpendiculaire à l'axe, malgré la forte anisotropie négative.

8. **Les variations des diverses constantes selon le traitement thermique ou mécanique préliminaires.** — Il a été intéressant d'étudier les modifications des diverses propriétés provoquées par un recuit à très haute température qui fait grossir les grains. Le même échantillon a donc été recuit 8 h à 1250° dans l'hydrogène, et 18 h entre 350° et 250° dans la région de la transformation $\gamma \to \varepsilon$ (IVe état). La figure 10 donne σ_R, h_c et N en fonction de t. On constate que σ_R est devenu nettement plus faible dans les régions ε_1 et ε_2, que la température du maximum s'est fortement déplacée vers une température plus élevée (290° environ), et qu'il est

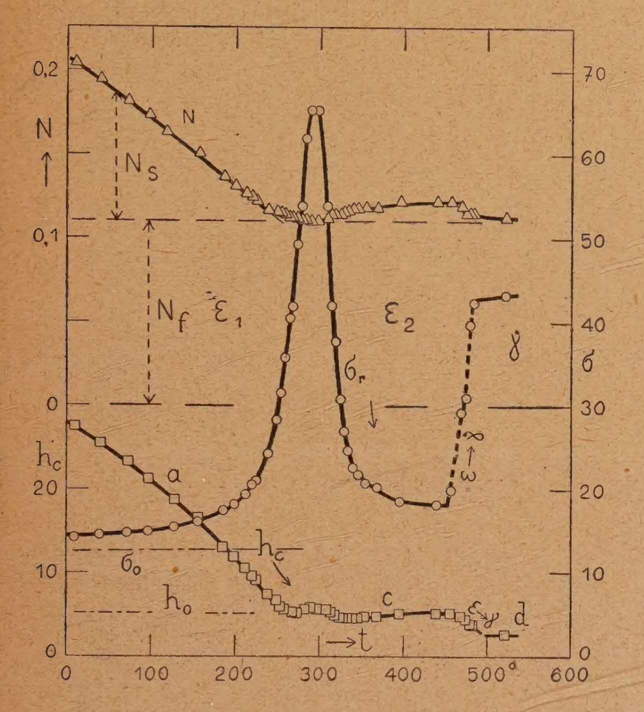


Fig. 10. — Variation thermique de σ_R, h_c et N après recuit à 1250° (IVe état).

devenu en même temps plus étroit, tandis que la transformation commence à la même température que dans les états précédents (455° environ). Le champ coercitif lui aussi a diminué sur toute l'étendue de la courbe, mais on observe la même forte diminution dans la région ε_1. Mais le tronçon b, dans les états II et III (*fig.* 4 et 8), a fait place à un faible maximum juste dans la région de température où σ_R montre un maximum aigu. Comme dans les états précédents, h_0, obtenu par l'intersection des branches descendantes des cycles dans la région ε_1, coïncide à peu près avec le champ coercitif moyen de la région ε_2. Comme dans les états II et III, le champ coercitif de la région ε_2 est à peu près le double de celui de la région γ cubique. La variation de N ressemble aussi à celles des états II et III, mais N est devenu notablement plus grand dans la région ε_1 d'anisotropie positive.

Pour vérifier si les changements observés après le recuit à haute température proviennent bien de l'agrandissement des cristaux, nous avons tenté une

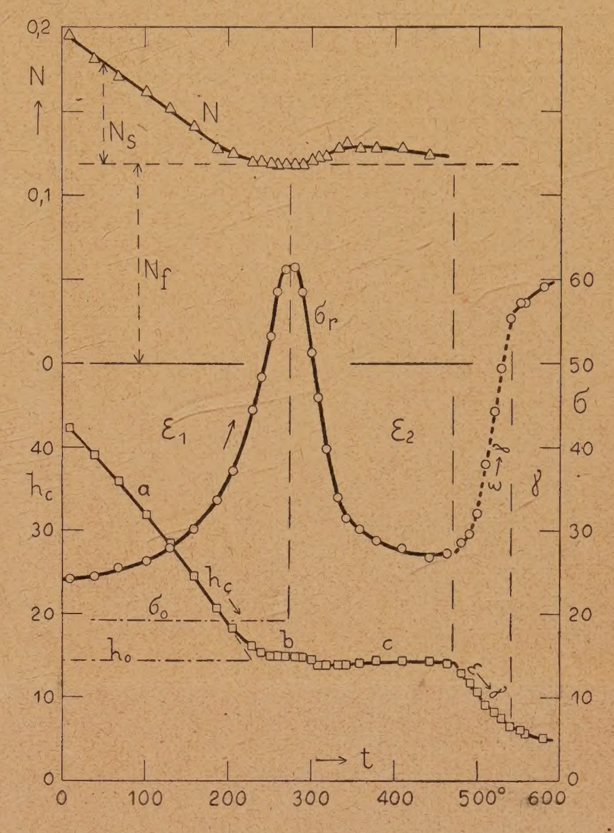


Fig. 11. — Variation thermique de σ_R, h_c et N (V^e^ état, après torsion).

expérience en sens inverse et nous avons essayé d'obtenir des petits cristaux par la torsion par exemple. Puisque le cobalt est trop cassant à l'état hexagonal, l'échantillon a été d'abord porté à 600° pour le transformer complètement à l'état cubique et a été tordu ensuite à 375° où le cobalt est encore à l'état cubique, en évitant ainsi une recristallisation (état V). En effet l'évolution des propriétés s'est produit en sens inverse de ce qui s'était produit par le recuit à haute température : σ_R et h_c sont devenus plus grands, le maximum de σ_R est devenu plus large et s'est déplacé vers une température moins élevée (275° environ), et le petit maximum de h_c s'est effacé. Le coefficient N_s du champ démagnétisant structural a diminué (la petite augmentation du coefficient N_f du champ démagnétisant de forme est attribuée au changement de forme dû à la torsion) (*fig.* 11).

Nous donnons finalement dans un tableau les diverses valeurs numériques pour les états différents,

TABLEAU.

État.	Traitement.	Température (°) de σ_R max.	σ_R à 10°.	σ_0.	σ_R max.	σ_R à 400°.	σ_R γ.	h_c à 10°.	h_0.	h_{s0}.	h_c à ~ 400°.	h_c γ.	N_s à 10°.
I.......	Brut	~250	61	50	82	28	-	115	37	-	37	7	-
II......	Recuit à 560°	230	53	45	87	52	~96	41	12	-	12	6	-
III......	Recuit à 700°	~240	39	35	~86	45	90	55	13	15	12	6	0,051
IV......	Recuit à 1250°	290	14	12,5	65	18	44	27	5,0	5,5	5,0	2,5	0,094
V.......	Tordu à 375°	275	24	19	61	28	60	42	14,5	16	14,5	5	0,077

ce qui permet de suivre l'évolution des propriétés magnétiques de l'échantillon de cobalt étudié.

9. **Résumé**. — Dans la région de température où le cobalt est hexagonal, la décroissance de l'aimantation est si faible qu'on peut la considérer comme pratiquement constante. Les diverses constantes qui caractérisent le cycle d'hystérèse, σ_R, h_c, N_s, etc., ne dépendent donc que de l'anisotropie et de l'état provenant du traitement thermique ou mécanique et pas d'une variation thermique de σ.

L'aimantation rémanente σ_R présente un maximum aigu à la température où l'anisotropie passe par zéro; elle égale à peu près σ_R à l'état cubique. Si l'on fait grandir les cristaux par des recuits successifs, σ_R diminue et le maximum devient plus étroit.

Le champ coercitif h_c et le coefficient N_s du champ démagnétisant structural décroissant notablement dans la région ε_1 où le coefficient de l'anisotropie diminue aussi et où l'axe du cristal est l'axe de facile aimantation. h_c et N_s restent par contre pratiquement constants dans la région ε_2, malgré l'augmentation du coefficient d'anisotropie négatif. Cela tient à ce que la rotation de l'aimantation reste facile dans le plan perpendiculaire à l'axe. Avec les recuits, h_c décroît, tandis que N_s augmente.

Il y a plusieurs faits qui indiquent que dans la région ε_1 le champ coercitif se compose de deux grandeurs additives, l'une constante et l'autre variable avec N_s. Il y a d'abord l'existence d'un point de croisement, caractérisé par h_0 et σ_0, de toutes les branches descendantes des cycles dans la région ε_1; et le fait que ce h_0 coïncide pratiquement, d'une part, avec le h_c de la région ε_2 et, d'autre part, avec le champ coercitif h_{s0} obtenu par la relation entre h_c et N_s pour $N_s = 0$.

D'une manière analogue σ_R tend vers une valeur inférieure limite σ_0 si vers les basses températures l'anisotropie augmente. σ se compose donc aussi de deux composantes, l'une (σ_0) constante et l'autre ($\sigma_R - \sigma_0$) variable avec N_s.

Par des recuits successifs σ_0 et h_0 diminuent si fortement qu'on peut admettre qu'ils tendent vers zéro pour un état cristallin idéal.

Par des traitements thermiques ou mécaniques les champs coercitifs diminuent ou augmentent dans toute l'étendue des températures; on peut en conclure que le champ coercitif dépend à la fois du coefficient d'anisotropie et des propriétés qui peuvent changer sous l'influence des traitements.

Manuscrit reçu le 9 mai 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Suite de l'article des mêmes auteurs du *Journ. de Phys.*, 1944, VIII, **5**, p. 97.
[2] R. FORRER et J. MARTAK, *Journ. de Phys.*, 1931, **2**, VII, p. 198.
[3] *Voir* P. WEISS et G. FOËX, *Le magnétisme*, Coll. A. Collin, p. 137.
[4] K. HONDA et H. MASUMOTO, *Sci. Rep. Tôhoku Univ.*, 1931, **20**, p. 323.
[5] H. MASUMOTO, *Sci. Rep. Toh. Imp. Univ.*, 1926, XV, p. 449.
[6] L. NÉEL, *Cahiers de Physique*, à paraître en 1945.
[7] R. FORRER, *Cahiers de Physique*, 1943, **15**, p. 57.